

Erzeugung, Stabilisierung
und Reaktivität von Silaketimininen

Petros Karampatses

Duss
München
1985



Erzeugung, Stabilisierung und Reaktivität
von Silaketimininen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Petros Karampatzes
aus Inousse/Chios, Griechenland

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 28.3.1985

Für Irene
und unsere Eltern

Sokrates, der alte Greis
Sagte oft in tiefen Sorgen:
"Ach, wie viel ist doch verborgen,
Was man immer noch nicht weiß."

Uns so ist es. -

Wilhelm Busch



Digitized by the Internet Archive
in 2026

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. N. Wiberg für seine Unterstützung bedanken.

Ein ganz besonderes und herzliches Danke für ihren guten Rat und ihre wertvolle Hilfe im Forschungsalltag sage ich meinen Kollegen Dr. G. Fischer, Frl. H.S. Hwang, C.K. Kim, H. Köpf, E. Kühnel, M. Link, Dr. O. Schieda, K. Schurz, H. Schuster und Dr. G. Wagner. Die gemeinsame Laborzeit mit den vielen Hochs und Tiefs wird mir unvergessen bleiben.

Meinen beiden Freunden und Kollegen K. Karaghiosoff und Dr. B. Rasthofer danke ich von Herzen. Ich freue mich, mit ihnen gemeinsam diese schönen Studien- und Forschungsjahre erlebt zu haben und werde sie in bester Erinnerung behalten.

Sehr herzlich danke ich auch Frl. E. Eichin und Frau D. Ewald für ihre Mühe und Geduld bei der Aufnahme unzähliger Spektren, die den Hauptbestandteil der Ergebnisse dieser Arbeit darstellen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	3
1. Erzeugung von Silaketiminen	3
1.1. Silatriazoline als Generatoren für Silaketimine	5
1.1.1. Darstellung und Charakterisierung von Silatriazولين	5
1.1.2. Thermolyse von Silatriazولين	7
1.2. Silatetrazoline als Generatoren für Silaketimine	10
1.2.1. Darstellung und Charakterisierung von Silatetrazولين	10
1.2.2. Thermolyse von Silatetrazولين	13
1.3. Silaketimin-Aminate als Generatoren für Silaketimine	18
1.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Silaketimin-Aminaten	18
1.3.2. Thermolyse von Silaketimin-Aminaten	19
2. Reaktivität von Silaketiminen	22
2.1. Insertionsreaktionen	23
2.2. En-Reaktionen	25
2.3. Cycloadditionen	27
a. (2+2)-Cycloadditionen	27
b. (2+3)-Cycloadditionen	28
c. (2+4)-Cycloadditionen	29
3. Versuche zur Darstellung eines stabilen Silaketimins	31
3.1. Versuche zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$,	37
3.2. Versuche zur Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$,	38
C. Experimenteller Teil	35
1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	35

	Seite
1.1. Arbeitsmethoden	35
1.2. Meß- und Analysenmethoden	35
2. Ausgangsverbindungen	38
2.1. Folgende Verbindungen standen zur Verfügung	38
2.2. Nach Literaturvorschrift wurden hergestellt	38
2.3. ^1H -NMR-Spektren einiger Vergleichssubstanzen	39
2.4. Darstellung von Ausgangsverbindungen	40
2.4.1. Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiBr}$	40
2.4.2. Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{H}$	40
2.4.3. Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	41
2.4.4. Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{Cl}$	42
2.4.5. Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$	42
2.4.6. Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{SiK}$	43
2.4.7. Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{F}$	43
2.4.8. Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiFCM}(\text{SiMe}_3)_2$; $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$	44
2.4.9. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	46
3. Beschreibung der Versuche	47
Vers.1 Darstellung von $\text{Me}_3\text{Si-Silatriazolin}$	47
Vers.2 Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Si-silatriazolin}$	48
Vers.3a Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N-SiMe}_3$ mit Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , SiCl_4 , Me_3GeCl , Me_3SnCl	54
Vers.3b Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris- (trimethylsilyl)-2-silazetidin mit Me_3SiN_3 bei 100°C und 150°C	60
Vers.3c Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2$ aus $\text{Me}_3\text{Si-Silatriazolin}$ mit Me_3CN_3	61
Vers.4 Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Si-Silatriazolin}$ in einem Ether/ EtNMe_2 -Gemisch	63
Vers.5 Darstellung von $\text{Me}_3\text{C-Silatriazolin}$	64
Vers.6 Thermolyse von $\text{Me}_3\text{C-Silatriazolin}$	65

	Seite
Vers. 7 Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$	66
Vers. 8 Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$	67
Vers. 9 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$	70
Vers. 10 Darstellung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$	71
Vers. 11 Thermolyse von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$	72
Vers. 12 Umsetzung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ mit Me_3SiN_3	77
Vers. 13 Umsetzung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	78
Vers. 14 Thermolyse von $(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2\text{-Silatetrazolin}$	80
Vers. 15 Thermolyse von $(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2\text{-Silatetrazolin}$ in Gegenwart von Aceton	81
Vers. 16 Umsetzung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	84
Vers. 17 Umsetzung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	85
Vers. 18 Thermolyse von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$ im Ether/ EtNMe ₂ -Gemisch	85
Vers. 19 Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-Silatriazolin}$	87
Vers. 20 Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-Silatriazolin}$	87
Vers. 21 Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ mit Me_3SiN_3	91
Vers. 22 Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	92
Vers. 23 Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	94
Vers. 24 Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	95
Vers. 25 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))\text{-Silatetra-}$ $\text{zolin in Gegenwart von Aceton}$	96
Vers. 26 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))\text{-Silatetra-}$ $\text{zolin in Gegenwart von Me}_3\text{SiN}_3$	97
Vers. 27 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N}))\text{-Sila-}$ tetrazolin	98
Vers. 28 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N}))\text{-Sila-}$ $\text{tetrazolin in Gegenwart von Aceton}$	98
Vers. 29 Thermolyse von $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2\text{-Silatetrazolin}$	99
Vers. 30 Thermolyse von $(^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2\text{-Silatetrazolin}$ in Gegenwart von Aceton	100

	Seite
Vers. 31 Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	102
Vers. 32a Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	103
Vers. 32b Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Aceton	104
Vers. 33 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Si-Silatetriazolin}$	106
Vers. 34 Thermolyse von $\text{Ph}_3\text{Si-Silatetriazolin}$	106
Vers. 35a Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ mit Me_3CN	110
Vers. 35b Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ mit Ph_3SiN_3 bei -70°C und 100°C	111
Vers. 36 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ bei -30°C in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	114
Vers. 37 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLi}$ bei -30°C in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	115
Vers. 38 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi bei -30°C , -40°C und -50°C in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	116
Vers. 39 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (1:0,8 bis 2) bei verschiedenen Temperaturen	117
Vers. 40 Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{F}$ mit $n\text{-BuLi}$	118
Vers. 41 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiFCM}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)	118
Vers. 42 Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$	119
Vers. 43 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CLi}$ mit Me_3SiN_3	120
Vers. 44 Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-2-silaazetidin in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	120
Vers. 45 Thermolyse von $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2\text{-Silatetrazolin}$ in Benzol	122
Vers. 46 Thermolyse von $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2\text{-Silatetrazolin}$ in Gegenwart von Aceton	124
Vers. 47 Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Aceton	126
Vers. 48 Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	127
Vers. 49 Thermolyse von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	132

Vers. 50	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in a-f Gegenwart von Alkoholen	133
Vers. 51	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in a-c Gegenwart von Aminen	135
Vers. 52	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit MeOH	136
Vers. 53	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Me_2HCOH	138
Vers. 54	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Me_3COH	139
Vers. 55	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit PhOH	141
Vers. 56	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Me_2HCNH_2	142
Vers. 57	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Me_3CNH_2	143
Vers. 58	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit PhNH_2	145
Vers. 59a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von HSi(OEt)_3	146
Vers. 59b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit HSi(OEt)_3	147
Vers. 60	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von Me_3SiX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	149
Vers. 61a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von Propen	149
Vers. 61b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Propen	150
Vers. 62a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von Isobuten	152
Vers. 62b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Isobuten	152
Vers. 63a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{C=O}$	154
Vers. 63b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C=O}$	154
Vers. 64a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von Me_3SiN_3	156
Vers. 64b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Me_3SiN_3	156
Vers. 65a	Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$	158
Vers. 65b	Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$	158

	Seite
Vers. 66 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_3\text{Si-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))$ -Silatetra- zolin in Gegenwart von Aceton	160
Vers. 67 Thermolyse von $((^t\text{Bu}_3\text{Si-N})(^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N}))$ -Sila- tetrazolin in Gegenwart von Aceton	160
Vers. 68 Umsetzung von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin mit 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethyl- silyl)-2-silaazetidin bei 102°C	161
Vers. 69a Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	162
Vers. 69b Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	162
Vers. 70a Thermolyse von $(^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin mit Cyclopentadien	164
Vers. 70b Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Cyclo- pentadien	164
Vers. 71a Konkurrenzreaktionen mit $\text{Me}_3\text{Si-N-SiMe}_2$	166
Vers. 71b Konkurrenzreaktionen mit $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2$	167
Vers. 72 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	167
Vers. 73 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit Me_3SiN_3 in THF	169
Vers. 74 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit Me_3SiN_3 in Pentan	171
Vers. 75 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ in THF	173
Vers. 76 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \times 2 \text{ THF}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{Cl}$	174
Vers. 76a Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ mit MeOH	175
Vers. 76b Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ mit Me_3NHCl	176
Vers. 77 Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ mit RLi (R = n-BuLi, $^t\text{BuLi}$, MeLi)	178
Vers. 77a Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$ mit MeOH und MeLi	181
D. Zusammenfassung der Ergebnisse	182
Literaturverzeichnis	

VIII

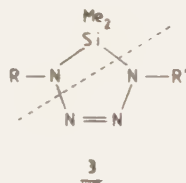
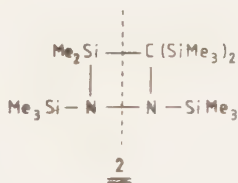
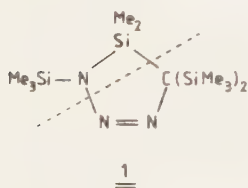
Schmp.	Schmelzpunkt
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
M_r	relative Molmasse
m/e	relative Masseneinheiten
m*	metastabiler peak
min	Minuten
sec	Sekunden
Vers.	Versuch
Lit.	Literatur

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Das Silaketimin (Silanimin) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, mit der charakteristischen Atomgruppierung



bildet sich nach den Ergebnissen der Doktorarbeit von G. Preiner^{1,2)} durch Thermolyse des Silatriazolins 1 ($\text{R}=\text{Me}_3\text{Si}$) unterhalb 0°C bzw. des Siladiazetidins 2 oberhalb 50°C im Zuge einer (2+3)- bzw. (2+2)-Cycloreversion neben anderen Produkten als instabiles, sich augenblicklich di- und polymerisierendes Reaktionszwischenprodukt. Der bis zu Beginn meiner Untersuchungen



nicht isolierte Cyclus 1 entsteht durch Umsetzung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (erzeugt als Reaktionszwischenstufe aus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ durch LiX -Eliminierung) mit Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 , der Cyclus 2 durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Bis(trimethylsilyl)diimin $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$.

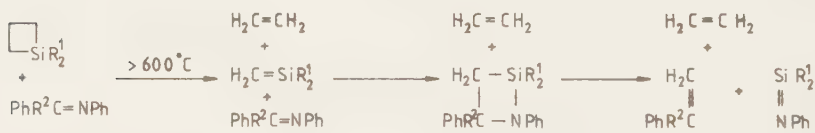
Zur Erweiterung und Vertiefung der Kenntnisse über Silaketimine wurden mir im Rahmen meiner Doktorarbeit folgende Aufgaben gestellt:

- Versuche zur Darstellung weiterer Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{Alkyl, Aryl, Silyl SiR}'_3$ mit $\text{R}'=\text{Me, }^t\text{Bu}$) über Silatriazoline 1, verbunden mit einer Isolierung von 1 sowie mit Untersuchungen zu Art und Geschwindigkeit des Ablaufs der 1-Thermolyse.

- Versuche zur Speicherung von Silaketiminen durch reversible Addition von
 - a) Aziden RN_3 , (Bildung von Silatetrazolinen des Typs 3) und
 - b) Aminen NR_3 , (Bildung von Silaketimin-Aminaten).
- Untersuchungen zur Reaktivität der Silaketimine (Insertionsreaktion, En-Reaktion, Cycloaddition).
- Versuche zur Erzeugung eines stabilen Silaketimins $R_2Si=N-SiR_3$, mit sperrigen Resten R.

Die Stabilität von $\underline{5}$ wächst mit der Sperrigkeit der Reste R (z.B. ist $\underline{5}$ mit $R^1 = R^2 = R^3 = t\text{Bu}$ bis 150°C stabil); auch ist die Bildung von $\underline{6}$ durch Thermolyse sperriger Edukte $\underline{5}$ gelegentlich mit einem intramolekularen Austausch der Reste R verbunden. Als Zwischenstufen der Umwandlung von $\underline{5}$ in $\underline{6}$ werden Silaketimine $R^1R^2\text{Si}=\text{NR}^3$ postuliert. Beweise hierfür werden nicht erbracht. Insgesamt sprechen die Ergebnisse jedoch eher gegen eine intra- und für eine intermolekulare LiF-Eliminierung. Die Salzeliminierung, die sich als Methode zur Erzeugung von Silaethenen $\text{>Si}=\text{C}<$ und Disilenen $\text{>Si-Si}<$ bewährt hat¹⁰⁻¹⁴⁾, stellt offensichtlich keinen allgemein gangbaren Weg zu Silaketiminen >Si=N- dar.

Allgemein zugänglich sind Silaketimine offensichtlich durch thermische (2+2)-Cycloreversion von Silaazetidinen, die als Zwischenprodukte der thermischen, zu Silaethenen führenden (2+2)-Cycloreversion von Silacyclobutanen in Anwesenheit von (thermisch stabilen) Ketiminen entstehen (L.H.Sommer et al.²⁶⁾):



$R^1 = \text{Me}, \text{Me}, \text{Ph},$

$R^2 = \text{H}, \text{Ph}, \text{Ph},$

Ein Nachteil dieser Erzeugungsmethode ist die hohe Umsetzungstemperatur (vgl. hierzu auch die (2+2)-Cycloreversion von Siladiazetidinen, Einleitung und Aufgabenstellung).

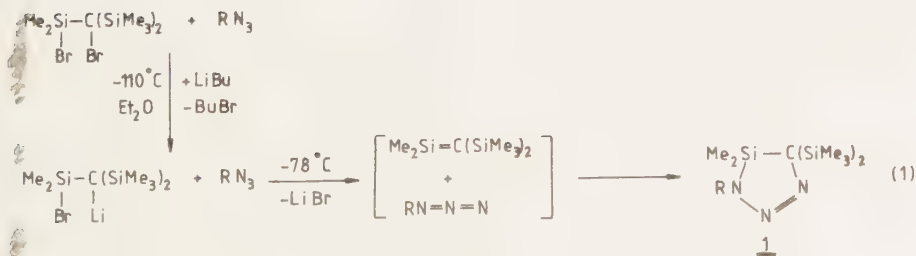
G.Preiner im Arbeitskreis fand mit der (2+3)-Cycloreversion von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin eine einfache und milde Methode zur Erzeugung des Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ^{1,2)} (vgl. hierzu Einleitung und Aufgabenstellung). Das Verfahren wurde von mir eingehend untersucht und seine allgemeine Anwendbarkeit sichergestellt (vgl. nachfolgenden Abschnitt 1.1.).

Wie ich darüberhinaus fand, zerfallen auch Silatetrazoline unter (2+3)-Cycloreversion in Silaketimine (vgl. Abschnitt 1.2.). Schließlich konnten in Silaketimin-Aminaten $\text{R}_2\text{N}-\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ Quellen für Silaketimine gefunden werden (vgl. Abschnitt 1.3.). Bezüglich eigener Versuche zur Erzeugung von Silaketimininen durch Salzeliminierung vgl. Kapitel 3.

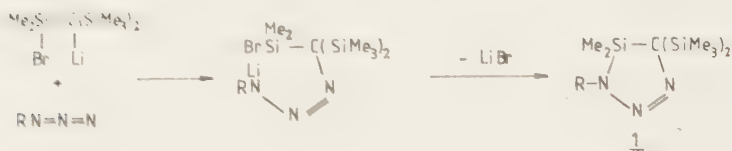
1.1. Silatriazoline als Generatoren für Silaketimine

1.1.1. Darstellung und Charakterisierung von Silatriazolin

Wie gefunden wurde (Versuche 1, 5, 7, 10, 19, 33), lassen sich Silatriazoline 1 allgemein aus dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Aziden RN_3 bei tiefer Temperatur (-78°C) durch (2+3)-Cycloaddition erzeugen. Das Silaethen wird hierbei zweckmäßig in Anwesenheit des Azides aus der Lithiumverbindung $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Ether bei -78°C durch Salzeliminierung generiert, wobei die Lithiumverbindung ihrerseits aus der Dibromverbindung $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -110°C durch Zutropfen von LiBu in Hexan zur Reaktionslösung gewonnen wird:



Eine ebenfalls denkbare Bildung von 1 auf dem Wege einer direkten Addition der Lithiumverbindung an das Azid mit anschließender Cyclisierung gemäß



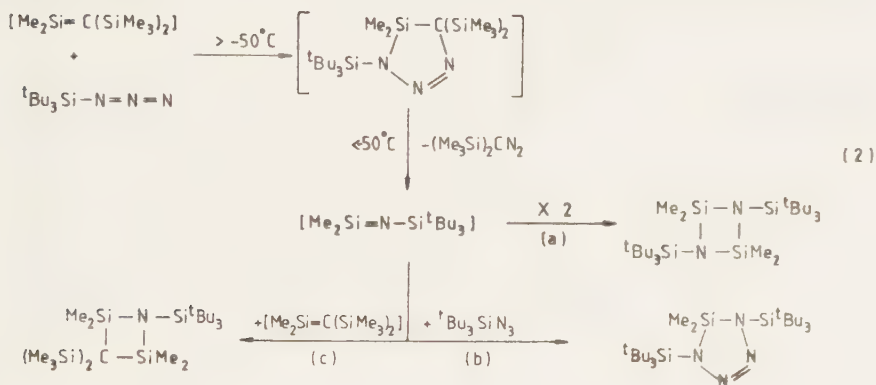
ist aufgrund der Versuche 41-43 wenig wahrscheinlich; denn 1. reagiert das bei Raumtemperatur stabile $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CM}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei Raumtemperatur überhaupt nicht (Versuch 41), 2. setzt sich das bei Raumtemperatur instabile $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$ bei Raumtemperatur ebenso rasch um, wie es in Abwesenheit des Azides zerfällt (Versuch 42) und 3. bildet $(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{CLi}$ mit Me_3SiN_3 in Ether bei -30°C kein Addukt, sondern man erhält $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{C}$ und LiN_3 (Versuch 43).

Auf dem Wege (1) wurden die in Tab.1 aufgeführten Silatriazoline synthetisiert.

Tabelle 1: Bisher bekannte (nach (1) synthetisierte) Silatriazoline

$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} - \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	R	Schmp. (u.Zers.)	Thermolyse ca. ab	Versuche
${}^t\text{Bu}$	p-Tol	67°C	40°C	Lit.1
${}^t\text{Bu}$	SiMe ₃	15°C	-10°C	1, 2
${}^t\text{Bu}$	OMe ₃	76°C	100°C	5, 6
${}^t\text{Bu}$	$\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	-10°C	-20°C	7, 8
${}^t\text{Bu}$	$\text{SiMe}_2{}^t\text{Bu}$	12°C	-17°C	10, 11
${}^t\text{Bu}$	$\text{SiMe}{}^t\text{Bu}_2$	4°C	-20°C	19, 20
${}^t\text{Bu}$	$\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$	nicht isoliert	$<-50^\circ\text{C}$	36 - 39
${}^t\text{Bu}$	SiPh ₃	unrein	-70°C	33, 34

Eine Isolierung des (^tBu₃Si)-Silatriazolins 1g gelingt nicht, da die Verbindung langsamer gemäß (1) entsteht als sie thermisch wie folgt zerfällt (Versuche 36, 37, 38):

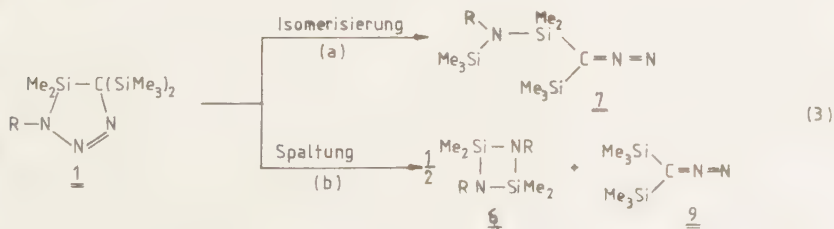


(Das sperrige, stabile Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)SiMe^tBu₂ setzt sich mit ^tBu₃SiN₃ ab etwa -30°C mit meßbarer Geschwindigkeit um²⁹⁾).

1.1.2. Thermolyse von Silatriazolinen

a) Ablauf der Thermolyse

Die Silatriazolinthermolyse erfolgt in keinem Fall wie bei organischen Triazolinen^{27,28)} unter Stickstoffeliminierung, sondern sie führt unter Isomerisierung von 1 zu Diazomethanderivaten 7 (Weg(3a)) sowie unter Spaltung von 1 zu Disiladiazetidinen 6 und Bis(trimethylsilyl)diazomethan (Weg(3b)):



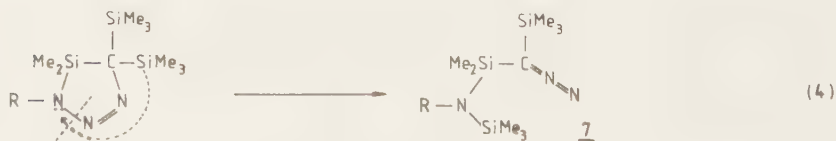
Der prozentuale Anteil der Teilreaktionen (3a) und (3b) an der Gesamtthermolyse hängt hierbei wesentlich von der Art des Restes R ab (Versuche 2, 6, 8, 11, 20, 34), wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist.

Tabelle 2: Anteil der Reaktionen (3a) und (3b) an der Gesamtthermolyse (3) in Diethylether

$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \end{array} $	R	% Isomerisierung(3a)	% Spaltung(3b)	Versuche
1	p-Tol	34	ca. 66	Lit. 1
2	SiMe ₃	50	50	2
6	CMe ₃	100	0	6
8	SiMe ₂ N(SiMe ₃) ₂	34	66	8
11	SiMe ₂ ^t Bu	44	56	11
20	SiMe ^t Bu ₂	0	100	20
34	Si ^t Bu ₃	0	100	36 - 39
3	SiPh ₃	70	ca. 30	34

Der Lösungsmiteleinfluß auf das Ausbeuteverhältnis Isomerisierung (3a) zu Spaltung (3b) ist gering.

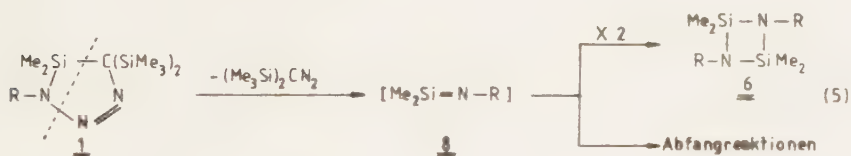
Die Isomerisierung (3a) verläuft offenbar auf dem Weg (4) einer NN-Bindungsspaltung des Silatriazolins 1 bei mehr oder weniger gleichzeitiger Silylgruppenwanderung:



Damit sollten kleine Reste R und Reste R, welche die Basizität des R-gebundenen Stickstoffs erhöhen, die Isomerisierungsreaktion begünstigen. Tatsächlich wächst die Isomerisierungsausbeute in Richtung R=^tBu₃Si, ^tBu₂MeSi < ^tBuMe₂Si < Me₃Si und R=Me₃Si < Ph₃Si (stärker negativierend). Nicht in dieses Bild scheint das

Silatritiazolin 1c mit der sperrigen Gruppe $R=Me_3C$ zu passen, das zu einem höheren Anteil (und zwar 100%) isomerisiert als das Silatritiazolin 1b mit der weniger sperrigen Gruppe $R=Me_3Si$. Tatsächlich ist die Isomerisierung der Verbindung aber stark gehemmt, wie die vergleichsweise hohe Thermolysetemperatur anzeigt (die Thermolysetemperatur von 1c ist laut Tab.1 um $110^\circ C$ höher als die von 1b). Bei 1c tritt somit die Isomerisierung (3a) nur deshalb in den Vordergrund, weil die Spaltung (3b) aus bestimmten (bisher unverstandenen) Gründen gehemmt ist.

Die Spaltung (3b) verläuft wohl auf dem Weg (5) einer mehr oder weniger konzertierten (2+3)-Cycloreversion des Silatritiazolins 1 mit anschließender Dimerisierung (im Falle von 1b und 1h auch Polymerisierung, vgl. Lit.1 und Versuch 34) des hierbei gebildeten Silaketimins 8:



Für die intermediäre Bildung eines Silaketimins 8 spricht: 1. Der Zerfall von 1b, 1d, 1e, 1f und 1h verläuft nach erster Reaktionsordnung (Versuche 2, 8, 11, 20, 34), so daß also 6 nicht durch bimolekulare Reaktion von 1 entstehen kann. 2. Auffallend sind die unterschiedlichen Spaltungstemperaturbereiche für 1c ($>100^\circ C$), 1b, d, e, f (-10 bis $-20^\circ C$) und 1g, h ($<-50^\circ C$) (vgl. Tab.1). Der Gang läßt sich bisher noch nicht ganz erklären. Sicher spielt jedoch eine Erleichterung der Bildung der Übergangsstufe im Falle von 1g und 1h durch den sterischen Druck der großen Gruppen ^tBu bzw. Ph eine Rolle (Vergrößerung des Winkels SiNSi).

b) Kinetik der Thermolysereaktion

Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten des nach erster Reaktionsordnung erfolgenden Zerfalls der Silatriazoline 1b, 1d, 1e, 1f und 1h sind in Tab.3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Kinetik der Silatriazolinthermolyse in Ether und Toluol

$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si} - \text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{R}-\text{N} \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{N} = \end{array}$	R	T(°C)	Ether		Toluol		Versuch
			$10^{-4} \cdot k(\text{s}^{-1})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	$10^{-4} \cdot k(\text{s}^{-1})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	
<u>1b</u>	SiMe ₃	-12,0	3,4	34 **	-	-	2
<u>1b</u> *	SiMe ₃	-12,4	-	-	1,6	72	2
<u>1c</u>	SiMe ₃	-14,0	1,6	72	-	-	2
<u>1d</u>	SiMe ₃	-17,0	0,72	161	-	-	2
<u>1e</u>	SiMe ₂ N(SiMe ₃) ₂	-14,5	0,14	8	0,23	5	8
<u>1f</u>	SiMe ₂ ^t Bu	-14,5	4,6	25	5,5	21	11
<u>1g</u>	SiMe ^t Bu ₂	-14,5	7,2	16	9,6	12	20
<u>1h</u>	SiPh ₃	-65	6,8	17	-	-	34

* THF/-12,4°C: $k=3,4 \times 10^{-4}/\text{s}$; $\tau_{1/2}=34 \text{ min}$.

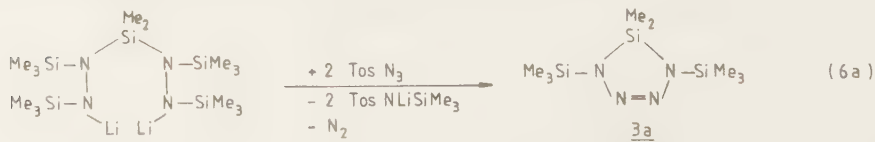
** $\Delta H^\ddagger$ (Et₂O)=156kJ/mol; $\Delta S^\ddagger$ (Et₂O)=295J/mol·K.

Der Lösungsmittleinfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit ist gering, was auf einen unpolaren Übergangszustand hinweist.

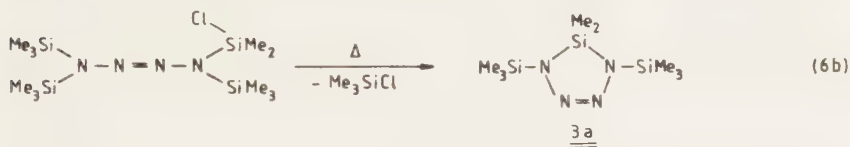
1.2. Silatetrazoline als Generatoren für Silaketimine

1.2.1. Darstellung und Charakterisierung von Silatetrazolinen

Durch Umsetzung des silylierten Lithiumhydrazids Me₂Si(N₂SiMe₃Li)₂ mit Tosylazid konnte G. Ziegler im Arbeitskreis im Jahre 1977 erstmals ein Silatetrazolin gewinnen ^{30,31)}:

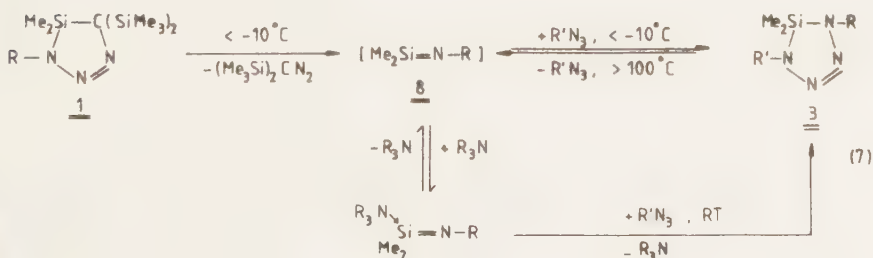


Das gleiche Silatetrazolin 3a entsteht nach S.K.Vasisht im Arbeitskreis ³²⁾ durch Thermolyse des Tetrazens $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$:



Schließlich bildet sich, wie G.Preiner im Arbeitskreis zeigen konnte ³²⁾, das Silatetrazolin 3a durch (2+3)-Cycloaddition von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (vgl. Einleitung und Aufgabenstellung).

Letzteres Verfahren läßt sich nach meinen Untersuchungen allgemein zur Synthese von Silatetrazolinen nutzen (Versuche 3, 9, 12, 13, 16, 21, 22, 23, 35, 44, 64, 65). Man thermolysiert hierzu Silatriazoline in Anwesenheit von Aziden oder - da Silatetrazoline in Umkehrung ihrer Bildung thermisch in Azide und Silaketimine zerfallen (s.u.) - Silatetrazoline in Anwesenheit von Aziden. Schließlich läßt sich das aus Silatriazolinen erzeugte Silaketimin durch Adduktbildung mit Aminen R_3N speichern (vgl. Abschnitt 1.3.) und in dieser Form mit Aziden zu Silatetrazolinen umsetzen:



Die Synthese von symmetrischen Silatetrazolinen 3 ($\text{R}'=\text{R}$) erfolgt zweckmäßig im Eintopfverfahren (Versuche 3, 9, 13, 23, 35, 44): $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ wird in Ether in Gegenwart der doppelten

Molmenge an RN_3 mit LiBu bei -110°C metalliert. Beim Auftauen der Reaktionslösung setzt sich dann das zunächst aus $\text{Me}_2\text{SiBr}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ gebildete Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit RN_3 zu 1 um, welches unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ in das - seinerseits mit überschüssigem RN_3 zu 3 weiterreagierende - Silaketimin 8 übergeht. Die Darstellung asymmetrischer Silatetrazoline 3 ($\text{R}' \neq \text{R}$) erfolgt durch Thermolyse von Silatriazolinen 1 in Anwesenheit von $\text{R}'\text{N}_3$ (Versuche 12, 16, 21, 22) oder von symmetrischen Silatetrazolinen 3 in Anwesenheit von Aziden $\text{R}'\text{N}_3$ (Versuche 64a, 65a) oder von Aminaten 10 in Anwesenheit von $\text{R}'\text{N}_3$ (Versuche 64b, 65b).

Auf dem Wege (7) wurden die in Tab.4 aufgeführten symmetrischen Silatetrazoline 3b - 3d sowie die in Tab.5 aufgeführten asymmetrischen Silatetrazoline synthetisiert.

Tabelle 4: Bisher bekannte (nach (7) und (8) synthetisierte) symmetrische Silatetrazoline

$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R} \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	R	Schmp.	Thermolyse ca. ab	Versuch
<u>3a</u>	SiMe_3	89°C	140°C	Lit. 30
<u>3b</u>	SiMe_2^tBu	72°C	$>150^\circ\text{C}$	13
<u>3c</u>	$\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	unrein	-	9
<u>3d</u>	SiMe^tBu_2	162°C	$>170^\circ\text{C}$	23
<u>3e</u>	Si^tBu_3	133°C	$>130^\circ\text{C}$	44
<u>3f</u>	SiPh_3	224°C	$>210^\circ\text{C}$	35

Die Silatetrazoline 3a, 3e und 3f wurden durch Thermolyse des Silaazetidins bei 100°C in Anwesenheit von Aziden RN_3 ($\text{R} = ^t\text{Bu}_3\text{Si}, \text{Ph}_3\text{Si}$) gemäß



hergestellt (Lit.30,Vers. 35,44). 11 stellt nach G.Preiner im Arbeitskreis eine oberhalb 100°C wirkende Quelle für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ dar. Das Silaethen setzt sich dann wie beschrieben mit RN_3 auf dem Wege über Silatriazoline 1 zu Silatetrazolinen 3 um. (Die Verwendung von Silatriazolinen als Silaketiminquellen ist wegen deren niedriger, für eine Reaktion der Silaketimine mit den Aziden nicht ausreichender Thermolysetemperatur unmöglich.).

Tabelle 5: Bisher bekannte (nach (7) synthetisierte) asymmetrische Silatetrazoline

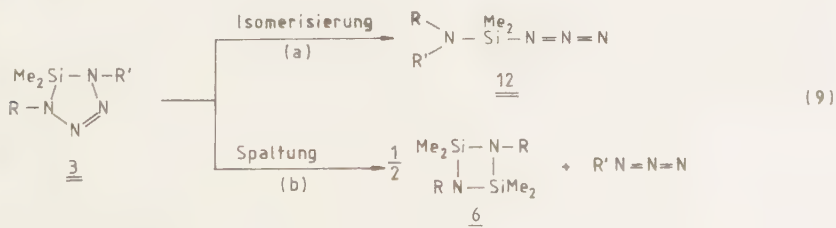
$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R}' \\ \quad \backslash \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	R	R'	Schmp.	Thermolyse ab ca.	Versuch
<u>3g</u>	SiMe_3	$\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^*$	39-41 °C	100 °C	Lit. 30
<u>h</u>	SiMe_3	CMe_3	68 °C	>160 °C	3 c
<u>i</u>	SiPh_3	CMe_3	unrein	>160 °C	35 a
<u>k</u>	SiMe_3	SiMe_2^tBu	unrein	>170 °C	12
<u>k'</u>	SiMe_3	SiMe^tBu_2	70 °C	>150 °C	25
<u>l</u>	SiMe_3	Si^tBu_3	76 °C	nicht bestimmt	64
<u>m</u>	SiMe_2^tBu	SiMe^tBu_2	106 °C	>160 °C	27
<u>n</u>	SiMe^tBu_2	Si^tBu_3	107 °C	nicht bestimmt	65

* 3g wurde von G.Ziegler gemäß (6a) dargestellt³⁰⁾.

1.2.2. Thermolyse von Silatetrazolinen

a) Ablauf der Thermolyse

Mit Ausnahme des Silatetrazolins 3g erfolgt die Thermolyse der Silatetrazoline 3 unter Isomerisierung auf dem Wege (9a) sowie unter Spaltung auf dem Wege (9b) (3g zerfällt unter N_2 -Eliminierung³¹⁾).



Der prozentuale Anteil der Teilreaktionen (9a) und (9b) in der Gesamtthermolyse hängt hierbei wesentlich von der Art der Reste R und R' ab (Versuche 12, 14, 27, 29, 45), wie der Tab.6 zu entnehmen ist.

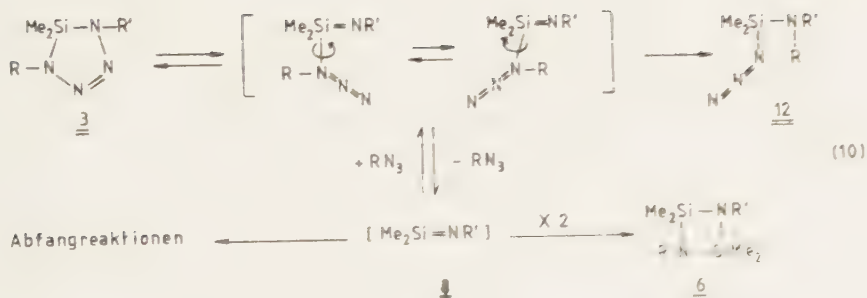
Tabelle 6: Anteil der Reaktionen (9a) und (9b) an der Gesamtthermolyse (9) in Benzol

$ \begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R}' \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{N} \end{array} $		R	R'	%Isomerisierung(9a)	%Spaltung(9b)	Versuch
symmetrisch	IIIa	SiMe ₃	SiMe ₃	100	0	Lit. 30
	IIIb	SiMe ₂ ^t Bu	SiMe ₂ ^t Bu	81	19	14
	IIIc	SiMe ^t Bu ₂	SiMe ^t Bu ₂	klein	ca.70*	29
	IIId	Si ^t Bu ₃	Si ^t Bu ₃	0	100	45
asymmetrisch	IIIe	SiMe ₃	CMe ₃	100	0	3 c
	IIIf	SiMe ₃	SiMe ₂ ^t Bu	100	0	12
	IIIg	SiMe ₂ ^t Bu	SiMe ^t Bu ₂	0	100**	27

* Die Thermolyseprodukte wurden nicht isoliert.

** IIIg thermolysiert quantitativ unter Bildung der symmetrischen Silatetrazoline IIIb und IIId.

Die Isomerisierung (9a) und Spaltung (9b) verlaufen offenbar auf dem Wege einer NN-Bindungsspaltung der Silatetrazoline III unter Bildung von Silaketimin-Azidaddukten, welche ihrerseits unter Rückbildung von III, unter Silylgruppenwanderung und Bildung von IVe oder unter reversibler Dissoziation in Azid RN₃ (bzw. R'N₃) und - ihrerseits dimerisierende - Silaketimine weiterreagieren:

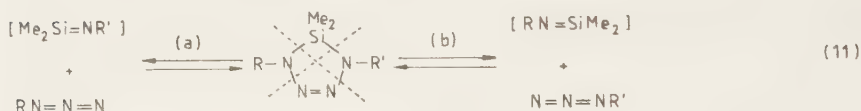


(Bezüglich der Adduktbildung vgl. Abschnitt 1.3. sowie 2.3.b.). Für die intermediäre Bildung eines Silaketimins 8 spricht:

1. Der Zerfall von 3 (in Anwesenheit von Aceton) erfolgt nach erster Reaktionsordnung (s. 1.2.2.b.),
2. 8 läßt sich durch eine Reihe von Reaktanden abfangen (vgl. 1.2.2.b. sowie Kapitel 2).

Verständlicherweise wird die Bildung des Azids 12 mit zunehmender Sperrigkeit von R und R' sowie zunehmender Stabilität des 3 hinsichtlich einer Dimerisierung begünstigt und umgekehrt. Laut Tab. 3 stellt bei symmetrischen Silatetrazolinen 3b die Grenze dar, bei der die Sperrigkeit von R = R' noch eine Isomerisierung zuläßt. 3e zerfällt ausschließlich unter Spaltung, und zwar rascher als 3d (vgl. Tab. 6 und 4). Dies läßt sich mit einer erhöhten, auf die sperrige Si⁺Et₂-Gruppe zurückzuführenden Stabilität von 3e erklären, wodurch sich die Silaketiminkonzentration auch in Anwesenheit von Azid stärker erhöht als im Fall der 3d-Zersetzung. Hohe Silaketiminkonzentrationen führen aber zur Erhöhung der Dimerisierungsgeschwindigkeit. Das weniger stabile Silaketimin reagiert mit wachsender Azidkonzentration zunehmend zum 6, und mit zunehmendem Thermolyseausmaß (2zunehmender Azidmenge) nimmt die Thermolysegeschwindigkeit von 3d rasch ab.

Im Falle der asymmetrischen Silatetrazoline können sich formal zwei verschiedene Silaketimine und zwei verschiedene Azide durch Spaltung bilden:



Der prozentuale Anteil der Spaltung (11a) und (11b) liefert erste Hinweise auf die "Stabilität" der Silaketimine in Abhängigkeit von den stickstoffgebundenen Resten. Zur Bestimmung des %-Anteils wurden die gemäß (11) sich bildenden Silaketimin-Paare durch Aceton, einem besonders wirksamen Silaketimin-Reaktanden, wie folgt abgefangen (En-Reaktion):



Die Abfangergebnisse sind in Tab.7 zusammenfassend wiedergegeben. Ersichtlicherweise entsteht bevorzugt das Silaketimin mit der sperrigeren stickstoffgebundenen SiR_3 -Gruppe.

Tabelle 7: Thermolyse asymmetrischer Silatetrazoline in Benzol in Gegenwart von Aceton

$\begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$	R	R'	%- $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R} \cdot \text{Aceton}$	%- $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}' \cdot \text{Aceton}$	Versuch
I	SiMe_3	SiMe^tBu_2	23	77	25
II	SiMe_3	Si^tBu_3	0	100	66
III	SiMe_2^tBu	SiMe^tBu_2	50	50	28
IV	SiMe^tBu_2	Si^tBu_3	0	100	67

Führt man die Thermolyse von 3c in Gegenwart von Me_3SiN_3 , statt Aceton durch, so bildet sich ausschließlich das Einschleppungsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ in die Si-N-Bindung von Me_3SiN_3 (Versuch 26). Dies rührt daher, daß das freigesetzte Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}$, mit Me_3SiN_3 , reversibel nur zum Ausgangsprodukt reagiert, während sich das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, mit Me_3SiN_3 , irreversibel zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$, umsetzt. Von Interesse ist weiterhin die Thermolyse des asymmetrischen Silatetrazolins 3m, das auf dem Wege (11) unter Vertauschung der Komponenten der Produktpaare quantitativ in die symmetrischen Silatetrazoline 3b und 3d übergeht (Versuch 27).

b) Kinetik der Thermolysereaktion

Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten des in Anwesenheit von Aceton nach erster Reaktionsordnung erfolgenden Zerfalls der Silatetrazoline 3b, 3d und 3e (Versuche 15, 25, 46) sind in Tab.8 zusammengestellt. Aceton wurde zum Thermolysegemisch zugesetzt, um gebildetes Silaketimin aus dem zum Edukt zurückführenden, die Kinetik unübersichtlich machenden Gleichgewicht herauszufangen.

Tabelle 8: Kinetik der Silatetrazolinthermolysen in Ether und Benzol in Gegenwart von Aceton

$ \begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{N} \quad \text{N}-\text{R} \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{N} \end{array} $	R	T (°C)	Ether		Benzol		Versuch
			$10^{-4} \cdot k(\text{s}^{-1})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	$10^{-4} \cdot k(\text{s}^{-1})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$	
<u>3b</u>	SiMe_2^tBu	130	3,4	34	4,1	28	15
<u>3d</u>	SiMe^tBu_2	130	3,9	30	4,5	25	30
<u>3e</u>	Si^tBu_3	101	2,4	49	3,4	34	46

Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Thermolysegeschwindigkeit weist auf einen unpolaren Übergangszustand hin.

Im Falle des Silatetrazolins 3a ließ sich selbst mit Aceton kein Silaketimin abfangen. Hier reagiert möglicherweise das Addukt von Me_3SiN_3 und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, bevor es gespalten wird, rascher zum Isomerisierungsprodukt (vgl. (10)).

Ersichtlicherweise zerfallen Silatetrazoline $\text{Me}_2\text{SiN}_4\text{R}_2$ mit zunehmender Sperrigkeit der Gruppe $\text{R}=\text{SiMe}_2^t\text{Bu} < \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 < \text{Si}^t\text{Bu}_3$, zunehmend rascher. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Thermolysen asymmetrischer Silatetrazoline (s.oben) und weist auf eine zunehmende "Stabilität" der Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$ ebenfalls mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R.

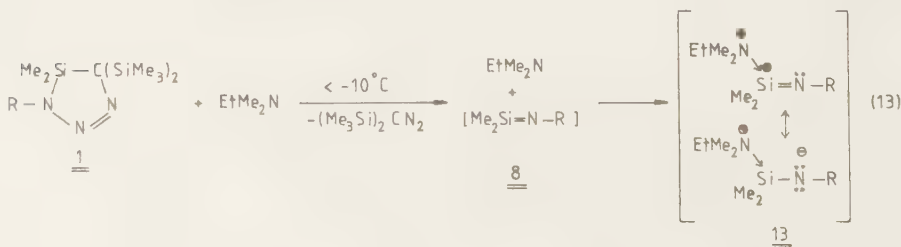
1.3. Silaketimin-Aminate als Generatoren für Silaketimine

1.3.1. Darstellung und Charakterisierung von Silaketimin-Aminaten

G.Wagner im Arbeitskreis konnte mit der Bildung eines Tetrahydrofuranats $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ (THF am ungesättigten Si-Atom gebunden) erstmals die Lewis-Acidität vom Si-Atom in ungesättigten Siliciumverbindungen nachweisen^{13,29}). Das Tetrahydrofuranat reagiert mit Silaethen-Fängern auf dem Wege einer Dissoziation in die Komponenten $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ und THF und anschließender Umsetzung des Silaethens mit den Fängern. THF entwickelt somit bezüglich des (bei Raumtemperatur stabilen) Silaethens eine Speicherfunktion. Ein bezüglich Dissoziation stabileres Addukt bildet Trimethylamin¹³).

H. Köpf im Arbeitskreis konnte dann zeigen, daß sich das bei Raumtemperatur (und selbst bei -100°C) instabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Trimethylamin in ein bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbares Addukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{NMe}_3$ überführen läßt, welches mit allen Silaethenfängern in typischer Weise abreagiert³³) (ein THF-Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist nicht faßbar).

Wie ich nunmehr fand, bilden sich bei der Thermolyse von Silatriazolinen in Ether in Gegenwart von Ethyldimethylamin stabile Silaketimin-Aminate (Versuche 4, 18, 31, 48):



Die bisher gewonnenen Aminate sind in Tab.9 aufgeführt.

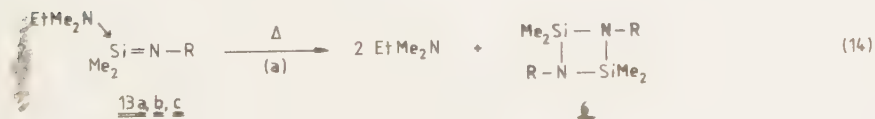
Tabelle 9: Bisher bekannte Silaketimin-Aminate

$\text{EtMe}_2\text{N} \searrow$ $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$	R	Thermolyse (Et_2O , C_6H_6) ca. bei	Versuch
<u>13a</u>	SiMe_3	< RT	4
<u>13b</u>	SiMe_2tBu	> RT	18
<u>13c</u>	SiMetBu_2	> RT	32
<u>13d</u>	SitBu_3	130°C	49

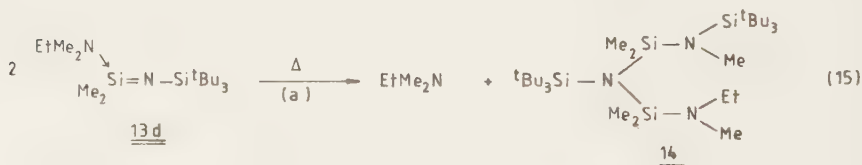
Hierbei konnte 13a wegen seiner Zersetzlichkeit noch nicht in reiner Form isoliert werden. Zur Darstellung von 13d geht man, da ein (tBu_3Si)-Silatriazolin nicht isolierbar ist, zweckmäßig vom Aminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_2)_2 \times \text{NMe}_2\text{Et}$ aus, indem man $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von tBu_3SiN_3 bei -100°C in Ether mit LiBu metalliert und anschließend zur Reaktionslösung EtMe_2N gibt. Läßt man die Reaktionslösung langsam aufwärmen, so bildet sich ab ca. 20°C das Aminat 13d (Versuch 48). Vom - vergleichsweise stabilen - Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}\text{tBu}_3$ ist auch ein stabiles THF-Addukt gewinnbar²⁹). Ein $\text{Et}^1\text{Pr}_2\text{N}$ -Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ läßt sich - wahrscheinlich wegen der Sperrigkeit des Amins - nicht gewinnen (Versuch 4).

1.3.2. Thermolyse von Silaketimin-Aminaten

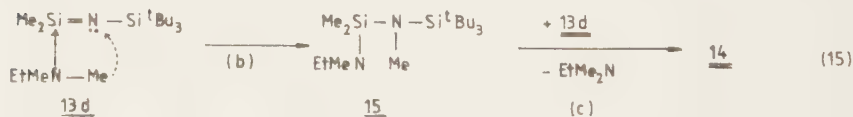
Die Silaketimin-Aminate 13a, 13b und 13c liefern bei der Thermolyse quantitativ die Siladiazetidine 6 (Versuche 4, 18, 32):



Die Thermolyse des Aminats von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (13d) verläuft dem- gegenüber in anderer Weise unter Bildung der Verbindung 14:

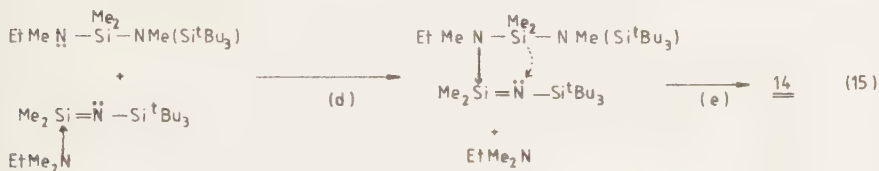


14 entsteht offensichtlich auf einem mehrstufigen Weg, dessen erster Schritt eine intramolekulare Methylgruppenwanderung vom Amin- zum ungesättigten Stickstoff darstellt (innermolekulare Methylierung des ungesättigten Stickstoffs). Das gebildete Diaminosilan 15 setzt sich dann mit weiterem Addukt 13d zum Insertionsprodukt des Silaketims $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, in die $\text{Si}-\text{NMeEt}$ -Bindung des Diamins 15 um:

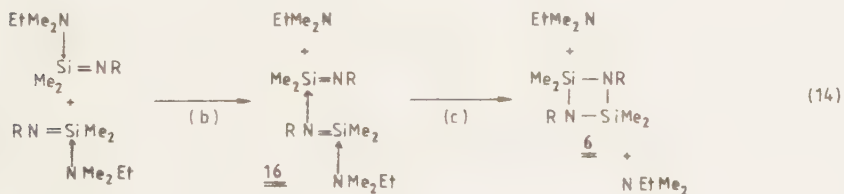


Ob hierbei der Teilschritt (15c) über freies Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, welches sich in die $\text{Si}-\text{NMeEt}$ -Bindung von 15 einschleibt, verläuft, ist ungeklärt. In der Tat steht das betreffende Silaketimin zusammen mit EtMe_2N offensichtlich mit 13d bei der Thermolysetemperatur (130°C) im Gleichgewicht, wobei letzteres weitgehend auf der Adduktseite liegt. Jedenfalls läßt sich das freie Silaketimin mit Propen und Isobuten unter En-Reaktion (Versuch 61b, 62b) und mit Dimethylbutadien und Cyclopentadien unter Diels-Alder-Reaktion abfangen (Versuch 69b, 70b). (Das Aminat des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ liefert bereits bei Raumtemperatur En- und Diels-Alder-Reaktion. Hieraus ist zu schließen, daß die Addukt-Bindung im Silaketimin-Addukt stärker ist als in entsprechenden Silaethen-Addukten.). Andererseits reagiert 13d mit Alkoholen und Aminen bereits bei Raumtemperatur und darunter rasch unter Insertion in die O-H- bzw. N-H-Bindung der Reaktanden (vgl. Abschnitt 2.1.). Der große Geschwindigkeitsunterschied zwischen En- bzw. Diels-Alder-Reaktion einerseits und Insertionsreaktion andererseits läßt sich nur dadurch erklären, daß letztere ohne Zwischen-

Bildung von Silaketimin direkt vom Addukt 13d ausgehen, indem die Alkohole und Amine zunächst unter nucleophiler Verdrängung von EtMe_2N mit dem Addukt reagieren. Somit erfolgt die Teilreaktion (15c) wahrscheinlich ihrerseits in zwei Teilschritten gemäß



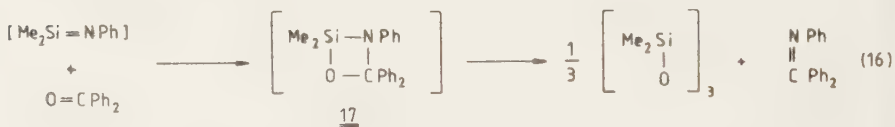
In analoger Weise dürfte auch die Bildung der Disilaazetidine 6 gemäß (14a) nicht auf dem Wege über freies Silaketimin erfolgen, sondern auf dem Wege einer nucleophilen Substitution von EtMe_2N über 16 gemäß (14b) und (14c):



Denn bei der Bildung von 6 über freies Silaketimin dürfte die Thermolysetemperatur von 13a, b, c keinesfalls unter der Thermolysetemperatur von 13d liegen (wegen der geringen Sperrigkeit von 13a, b, c sollte das Amin sogar fester am Silicium gebunden sein als im Falle von 13d). Für den Reaktionsweg (14b), (14c) spricht, daß die Thermolysetemperatur mit wachsender Sperrigkeit von R zunimmt; denn die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution muß mit zunehmender Unzugänglichkeit des Nucleophils sinken. Im Fall von 13d ist sie offenbar so klein, daß andere Thermolysereaktionen zum Zuge kommen.

2. Reaktivität von Silaketiminen

Wie L.H.Sommer et al. im Jahre 1974 wahrscheinlich machten, setzt sich das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NPh}$ mit Benzophenon zu einem (2+2)-Cycloaddukt 17 um, das allerdings unter den Reaktionsbedingungen ($>600^\circ\text{C}$) augenblicklich zerfällt²⁶⁾.



Die gleichen Autoren beschreiben später zahlreiche Insertionen von Silaketiminen in Si-O-, Si-N- sowie RO-H-Bindungen^{5,6,8,9)}. G.Preiner im Arbeitskreis fand ebenfalls eine Reihe von Reaktionen des Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ^{1,2)}: Insertion in Si-Cl-, Si-O- und Si-N-Bindungen sowie Cycloaddition von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}=\text{N}$. Schließlich berichtete auch U.Klingebiel über Reaktionen von Silaketiminen, generiert aus Lithium-fluorsilylamiden, mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ ²²⁾. Allerdings scheint es sich in letzterem Falle um direkte Reaktionen der Fänger mit den "Silaketimin-Quellen" zu handeln.

Wie ich gefunden habe, reagieren Silaketimine, generiert nach den in Kapitel 1 beschriebenen Methoden, unter Insertion und (2+2)- sowie (2+3)-Cycloaddition (vgl. Abschnitte 2.1., 2.3.a. und 2.3.b.). Darüberhinaus wurden erstmals En- und Dien-Reaktionen mit Silaketiminen aufgefunden (vgl. Abschnitte 2.2. und 2.3.c.).

Die Untersuchungen wurden im wesentlichen mit dem Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$, durchgeführt. Die Generierung dieser ungesättigten Verbindung erfolgt aus der Silatriazolin-, Silatetrazolin- sowie Silaketimin-Aminat-Quelle. Im letzteren Falle verlaufen allerdings nur die En- und Dien-Reaktionen über freies Silaketimin (vgl. die Ausführungen in Abschnitt 1.3.2.). Da jedoch das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$, und sein Aminat zu entsprechenden Insertions- sowie (2+2)- und (2+3)-Cycloadditionsprodukten abreagieren und die Reaktionsführung mit dem Aminat wegen seiner Beständigkeit, hoher

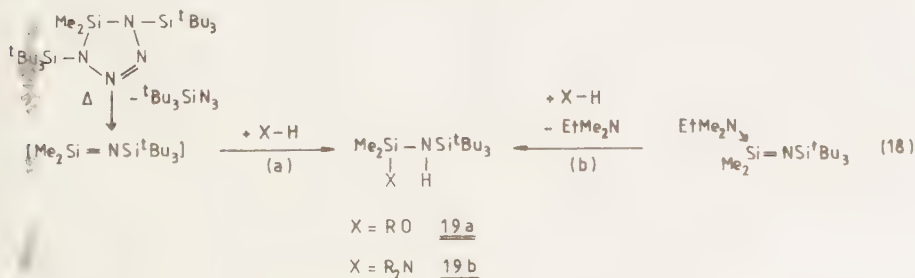
Reaktivität bereits bei Raumtemperatur und leichter Abtrennbarkeit des nebenbei gebildeten Amins sehr einfach ist, wurde das Aminat mit Vorteil zur Isolierung größerer Mengen an Insertions- und Cycloadditionsprodukten gewählt.

2.1. Insertionsreaktionen

Die Insertion von Silaketimin $>\text{Si}=\text{N}-$ in polare Bindungen a-b (ein Bindungspartner mit freiem Elektronenpaar) erfolgt nach bisherigen Vorstellungen^{1,2,5,6,8,9} in mehreren Stufen (einstufige Insertionen sind orbitalsymmetrieverboten): $>\text{Si}=\text{N}-$ wirkt als Lewis-Säure und greift in einem ersten Reaktionsschritt das Lewis-basische Atom der Gruppierung a-b unter reversibler Bildung eines Lewis-Säure-Base-Komplexes 18 an; 18 lagert sich dann in einem zweiten Reaktionsschritt in das Insertionsprodukt um:



Wie gefunden wurde, reagieren die Alkohole MeOH, EtOH, ⁱPrOH, ^tBuOH und PhOH sowie die Amine ⁱPrNH₂, ^tBuNH₂ und PhNH₂ rasch im Sinne von (17) mit dem Silaketimin Me₂Si=N-Si^tBu₃, generiert aus dem (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin (Versuche 50a-f, 51a-c). Zur Charakterisierung der Insertionsprodukte wurde jeweils eine große Menge an Insertionsprodukt durch Reaktion des Adduktes Me₂Si=N-Si^tBu₃, x NMe₂Et mit den Alkoholen und Aminen synthetisiert:



Reaktion (18b) verläuft nach den in Abschnitt 1.3.2. dargelegten Vorstellungen nicht über freies Silaketimin, sondern die Alkohole und Amine substituieren zunächst das komplexgebundene Amin, wobei sich Addukte 18 bilden, die sich in die Insertionsprodukte umlagern.

Durch Konkurrenzversuche wurde folgende Reihe relativer Reaktivitäten (in Klammern) der Alkohole bezüglich des Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, ermittelt (Versuch 71b):

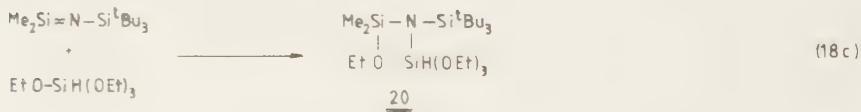


Offensichtlich spielen bei den Alkoholen sterische Effekte ($\text{MeOH} > {}^i\text{PrOH} > {}^t\text{BuOH}$) und elektronische Effekte (Basizität $\text{MeOH} > \text{PhOH}$) eine wesentliche Rolle (Verschiebung des Gleichgewichts (17a) nach links?). Analoge Untersuchungen führten zu folgender Reihe relativer Reaktivitäten der Amine (bezogen auf $\text{MeOH} \approx 100$) bezüglich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, (Versuch 71b):



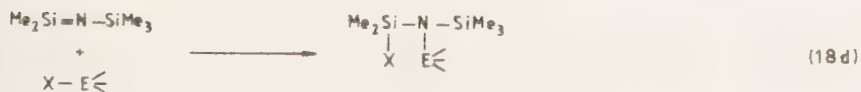
Insgesamt reagieren demnach Amine rascher als Alkohole, was auf die höhere Basizität der Amine zurückzuführen ist. Wegen des kleinen Unterschieds der relativen Reaktivitäten der untersuchten Amine erübrigt sich hier eine Diskussion über Substituenteneffekte.

Als Beispiel einer Insertion in eine Si-O-Bindung wurde die Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit Triethoxysilan untersucht (Versuch 59). Sie führt gemäß



glatt zum Produkt 20. (Wären Silaketimine, wie gelegentlich gefordert, Radikale, so hätte sich ein Insertionsprodukt in die Si-H-Bindung bilden müssen⁹⁾.)

Neben der beschriebenen Insertion wurden darüberhinaus einige Insertionen des Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, generiert aus (Me_3Si) -Silatriazolin, in die Element-Halogen- und Element-Azid-Bindung der Halogen- und Azidosilane, -germane und -stannane Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 , SiCl_4 , Me_3GeCl , Me_3SnCl und Me_3SiN_3 ¹⁾ untersucht (Versuche 3b):



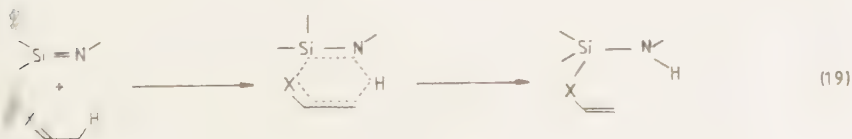
Durch Konkurrenzversuche wurde folgende Reihe relativer Reaktivitäten (in Klammern) ermittelt (Versuch 71a) (Me_3SiCl =1,0):



Ersichtlicherweise kommt den Verbindungen $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ etwa die gleiche Reaktivität zu, während die Reaktivität in Richtung $\text{Me}_3\text{SiN}_3 > \text{Me}_3\text{SiCl}$ bzw. $\text{Me}_3\text{SnCl} > \text{Me}_3\text{GeCl} > \text{Me}_3\text{SiCl}$ stark abnimmt. Letzteres Ergebnis spricht für eine starke sterische Beeinflussung der Insertionsgeschwindigkeit (abnehmende Geschwindigkeit der Umlagerung (17b) $\hat{=}$ nucleophile Substitution von Cl am Zentrum E durch N). Da die Sperrigkeit von Me_3Si , Me_2ClSi , MeCl_2Si und Cl_3Si etwa gleich ist, wird verständlich, daß sich $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ vergleichsweise rasch mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ umsetzt. Daß auch andere Faktoren eine Rolle spielen, zeigt die hohe Reaktivität des Fängers Me_3SiN_3 .

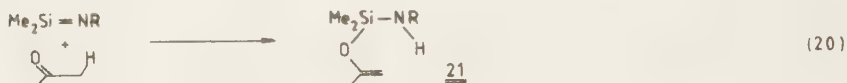
2.2. En-Reaktionen

Eine En-Reaktion besteht in der Addition einer ungesättigten Verbindung (Enophil; hier $\text{>Si}=\text{N}-$) an ein Doppelbindungssystem $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ (En; hier z.B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $\text{O}=\text{CMe}-\text{CH}_3$) mit allylischem Wasserstoff:



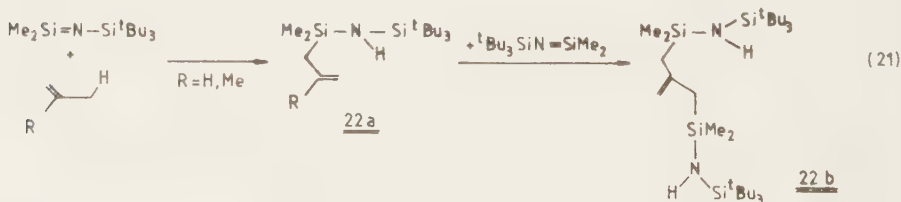
Die unter Doppelbindungs- und Wasserstoffverschiebung, meist einstufig verlaufende Reaktion ist orbitalsymmetrieerlaubt³⁵⁾.

Wie gefunden wurde, reagieren die Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$, generiert aus Silatetrazolinen, ($\text{R} = \text{SiMe}_2^t\text{Bu}$, SiMe^tBu_2 , Si^tBu_3), mit Aceton glatt zu En-Reaktionsprodukten 21 (Versuche 15, 25, 28, 30, 46, 66, 67):



Zu den gleichen Produkten 21 führt die Umsetzung der Aminate von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{R}$ mit Aceton (direkte Reaktion, vgl. Abschnitt 1.3.2.) (Versuche 32a, 47).

Propen und Isobuten reagieren mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, generiert aus Silatetrazolinen, ebenfalls zu En-Reaktionsprodukten 22a, Isobuten sogar zum doppelten En-Reaktionsprodukt 22b (Versuche 61, 62):



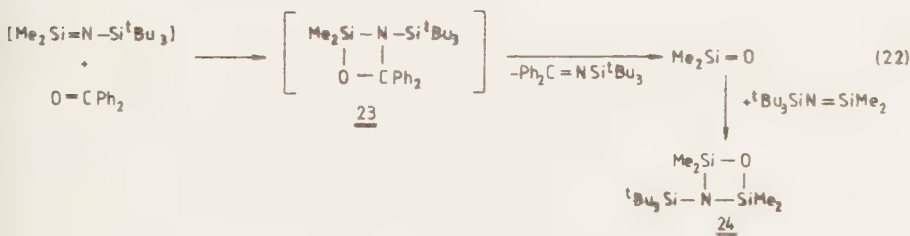
22a entsteht auch durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, x NMe_2Et mit Propen oder Isobuten (Reaktion über freies Silaketimin; vgl. Abschnitt 1.3.2.). Cis-Buten reagiert nicht mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, generiert aus Silatetrazolinen. Entsprechend liefert Dimethylbutadien kein En-Reaktionsprodukt mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, sondern nur ein (2+4)-Cycloaddukt (vgl. Abschnitt 2.3.c.).

2.3. Cycloadditionen

a) (2+2)-Cycloadditionen

(2+2)-Cycloadditionen ungesättigter Siliciumverbindungen an Ene sind den Insertionen gleichzusetzen (Insertion in die π -Bindung der Ene) und erfolgen demgemäß nach dem im Abschnitt 2.1. beschriebenen Zweistufenmechanismus (17).

Das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, generiert aus Silatetrazolinen, setzt sich mit Benzophenon letztendlich zum Produkt 24 um. Dieses entsteht offensichtlich auf dem Wege über ein (2+2)-Cycloaddukt, welches unter (2+2)-Cycloreversion in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ übergeht, das seinerseits mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ zu einem (2+2)-Cycloaddukt abreagiert:

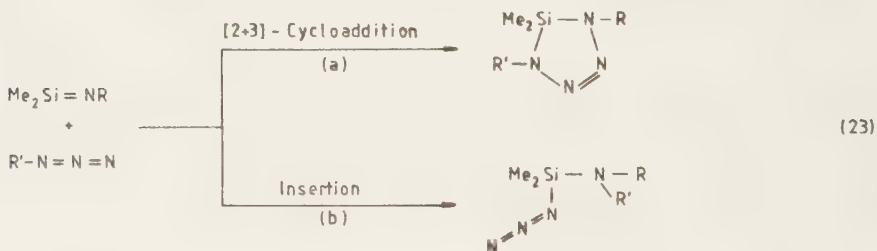


Das postulierte (2+2)-Cycloaddukt 23 ist nicht isolier- und nachweisbar, da es offenbar bereits bei tiefen Temperaturen zerfällt.

Das Produkt 24 ist ein (2+2)-Cycloaddukt zweier ungesättigter Siliciumverbindungen³⁶). Ein weiteres gemischtes (2+2)-Cycloaddukt, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, entsteht im Zuge der Darstellungsversuche 36, 37, 38, 44, 68 von $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Silatriazolin. Schließlich ist auch die Dimerisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ eine (2+2)-Cycloaddition.

b) (2+3)-Cycloadditionen

Azide $R-N_3$ setzen sich mit Silaketiminien zu (2+3)-Cycloaddukten um und zusätzlich - falls R = Silylgruppe - zu Insertionsprodukten in die Si-N-Bindung des Silylazids:



Je sperriger R und R' , desto bevorzugter erfolgt die (2+3)-Cycloaddition (23a). Die Ergebnisse sind in Tab.10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Reaktion von Silaketiminien mit Aziden

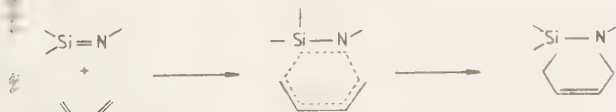
$Me_2Si=N-R$ R	$R'-N_3$ R'	Umsetzungs- temperatur	%-Insertion (23b)	%-(2+3)-Cyclo- addition(23a)	%-Dimeri- sierung	Versuch
$SiMe_3$	$SiMe_3$	$150^\circ C$	95 (80)	5 (20)	0	3
	$SiMe_3$	$100^\circ C$	84	16	0	3
	CMe_3	$-10^\circ C$	0	100	0	3 c
$SiMe_2^tBu$	$SiMe_3$	$-17^\circ C$	56	44	0	12
	$SiMe_2^tBu$	$-17^\circ C$	0	100	0	13
	$SiMe^tBu_2$	$-17^\circ C$	0	75	25	16
	Si^tBu_3	$-17^\circ C$	0	0	100	17
$SiMe^tBu_2$	$SiMe_3$	$-20^\circ C$	0	100	0	21
	$SiMe_2^tBu$	$-20^\circ C$	0	100	0	22
	$SiMe^tBu_2$	$-20^\circ C$	0	100	0	23
	Si^tBu_3	$-20^\circ C$	0	0	100	24
Si^tBu_3	$SiMe_3$	$101^\circ C$	0	100	0	64 a
	$SiMe^tBu_2$	$101^\circ C$	0	100	0	65 a
$SiPh_3$	CMe_3	$-70^\circ C$	0	100	0	35 a

Der Tabelle 10 ist zu entnehmen, daß bereits das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ mit Silylaziden nicht mehr unter Insertion abreagiert. Entsprechendes gilt für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ benötigt zur Unterdrückung der Insertionsreaktion mindestens das Silylazid $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$. Dimerisierung des Silaketimins beobachtet man dann, wenn das Silylazid sperriger ist als das Silaketimin, was mit der Abnahme der Cycloadditionsgeschwindigkeit mit zunehmender Sperrigkeit des Silylazids und der Zunahme der Dimerisierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Sperrigkeit des Silaketimins erklärt werden kann (es führt demgemäß die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zum Unterschied von der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ nicht zum $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N})(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}))$ -Silatetrazolin).

Unsicher ist bisher, ob die (2+3)-Cycloaddukte mit Aziden einstufig oder mehrstufig entstehen. Die Ergebnisse der Silatetrazolinspaltung (vgl. Abschnitt 1.2.2.) sprechen stärker für die mehrstufige Cycloaddition. Auch der Befund, daß das Silaketimin-Aminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2 \cdot \text{x NMe}_2\text{Et}$ bereits bei Raumtemperatur mit Me_3SiN_3 und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ zu Silatetrazolinen abreagiert (Versuche 64b, 65b), spricht im Sinne der Ausführungen in Abschnitt 1.3.2. für eine mehrstufige Addition der Azide (nucleophile Verdrängung von EtMe_2N unter Bildung eines Addukts von RN_3 an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_2$ mit anschließender Cyclisierung des Addukts zum Silatetrazolin).

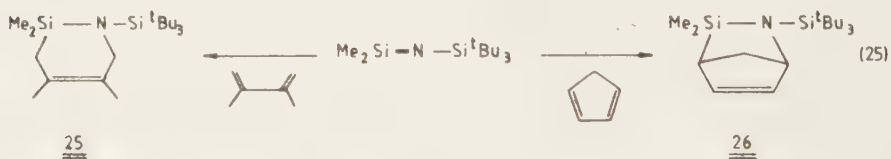
c) (2+4)-Cycloadditionen

Eine (2+4)-Cycloaddition besteht in der Addition einer ungesättigten Verbindung (Dienophil; hier $>\text{Si}=\text{N}-$) an ein Doppelbindungssystem $\text{a}=\text{b}-\text{c}=\text{d}$ (Dien; hier z.B. $\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{CH}_2$):



(24)

Die (2+4)-Cycloaddition, die nach ihren Entdeckern auch Diels-Alder-Reaktion genannt wird, ist orbitalsymmetrieerlaubt und verläuft häufig einstufig³⁹⁾. Das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, generiert aus $(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin bzw. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -Aminat, setzt sich mit Dimethylbutadien sowie Cyclopentadien quantitativ zu (2+4)-Cycloaddukten 25 und 26 um (Versuche 69, 70):



Hierbei setzt sich Dimethylbutadien 2,33 mal rascher mit dem Silaketimin um als Cyclopentadien (Versuch 71). Butadien reagiert demgegenüber mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, generiert aus Silatetrazolin, so langsam, daß praktisch ausschließlich Dimerisierung des Silaketimins eintritt. Somit beschleunigt wie im Falle organischer Diels-Alder-Reaktionen eine Methylsubstitution in 2- und 3-Stellung von Butadien bzw. eine vorgebildete cisoidale Konformation des Diensystems die (2+4)-Cycloaddition stark, was für einen vergleichbaren (synchronen) Reaktionsablauf der (2+4)-Cycloaddition mit Alkenen und Silaketimin spricht.

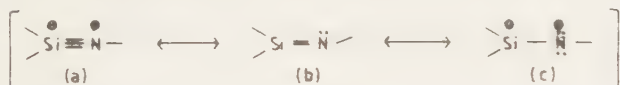
3. Versuche zur Darstellung eines stabilen Silaketimins

Nachfolgend sind denkbare ungesättigte Siliciumverbindungen wiedergegeben, in denen Silicium doppelt mit einem Element der 1. und 2. Achterperiode verknüpft ist:



Die eingerahmten Gruppierungen konnten hierbei bereits in Form "stabiler" Verbindung "isoliert" werden^{14,29,38}). Stabile Silaketimine mit der Atomgruppierung >Si=N- sind bisher noch unbekannt.

Die Bindungsverhältnisse in Silaketiminen lassen sich vereinfacht durch folgende Mesomerie wiedergeben:



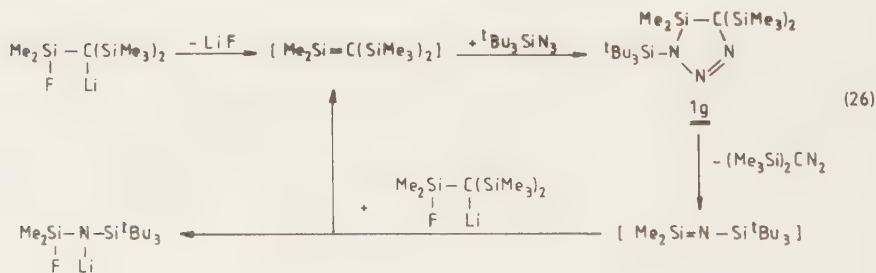
Sicher kommt hierbei der Grenzformel (b) größeres Gewicht als der Grenzformel (c) zu; es darf aber auch Grenzformel (a) nicht ganz außer acht gelassen werden. Käme der Grenzformel (a) größeres Gewicht zu, so müßten Silaketimine ein lineares SiNR-Gerüst aufweisen, ansonsten ein gewinkeltes. Da der Stickstoff viel elektronegativer ist als das Silicium ($\text{EN}_{\text{N}}=3$, $\text{EN}_{\text{Si}}=1,7$), trägt Silicium im Silaketimin wohl positive, Stickstoff negative Partiaalladung. Die Ladungstrennung sollte größer als im Silaethen sein.

Die in den beiden vorstehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen bestätigen letztere Vorstellung: Silaketimin-Donor-Addukte sind stabiler als Silaethen-Donor-Addukte. Aussagen über die Struktur und damit über die wiedergegebene Mesomerie sind letztendlich nur über eine Röntgenstrukturanalyse eines "stabilen" Silaketimins zu gewinnen. Nach bisherigen Kenntnissen hat eine thermodynamische Stabilisierung ungesättigter Siliciumverbindungen wenig Erfolgsaussichten (selbst ein Silabenzol ist hinsichtlich der Dimerisierung sehr instabil³⁹). Dagegen sollte eine kinetische Stabilisierung der Verbindungen durch Belastung des >Si=N-Systems mit sperrigen

Gruppen möglich sein. Nachfolgend wird über Versuche zur Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, sowie von $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, berichtet.

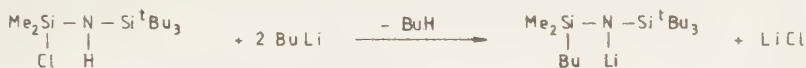
3.1. Versuche zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$,

Da das Silatriazolin 1g nach den Ergebnissen des Abschnitts B.1.1. (vgl. Tab.1) schon bei tiefen Temperaturen unter (2+3)-Cycloreversion in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, übergeht, ist 1g im Prinzip eine gute Quelle für das betreffende Silaketimin. Leider konnte keine Methode aufgefunden werden, nach der sich 1g rascher gebildet als zersetzt hätte; das durch Zerfall von 1g erzeugte Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, setzte sich dann jeweils mit den zur Synthese von 1g verwendeten Edukten um. Setzt man etwa $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, in Freiheit, so reagiert das Silaethen mit dem Azid unter Bildung von 1g, das unter Abspaltung des - seinerseits mit $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ reagierenden - Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, abreagiert (Vers. 39):



Offenbar kommt aber dem Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$, erhöhte Stabilität hinsichtlich seiner Dimerisierung zu, da es immerhin Zeit hat, mit dem Edukt $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in recht ungewöhnlicher Weise zu reagieren. Auch die vergleichsweise geringe Stabilität von $^t\text{Bu}_3\text{Si}-$ Silatriazolin und $(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin deutet (vgl. Abschnitte B.1.1.2. und B.1.2.2.) schon auf eine erhöhte Stabilität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Und nur im Falle der $(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin-Thermolyse (100°C) bildet sich als Thermolyseprodukt das $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ -Dimere (vgl. Abschnitt B.1.2.2.).

Das nach Gleichung (26) gebildete Lithiumamid $\text{Me}_2\text{SiF-NLiSi}^t\text{Bu}_3$, konnte unabhängig synthetisiert werden (Versuch 40). Es ist bezüglich einer LiF-Abspaltung recht stabil und zersetzt sich in Anwesenheit von Me_2SiCl u.a. in $(\text{Me}_2\text{SiNSi}^t\text{Bu}_3)_2$ ³⁶⁾. Leicht eliminiert demgegenüber LiCl aus $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$. Die Verbindung entsteht offenbar intermediär durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{SiCl-NH-Si}^t\text{Bu}_3$ mit LiBu und zerfällt rasch unter Abspaltung von LiCl in das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$, das augenblicklich LiBu addiert, sodaß insgesamt die Reaktion nach folgender Summengleichung abläuft³⁶⁾:

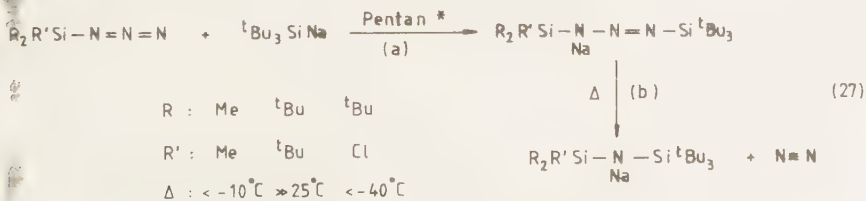


Auch über $\text{Me}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$ läßt sich somit nicht isolierbares $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ erzeugen. Auch die Photolyse von $^t\text{Bu}_3\text{Si-Me}_2\text{Si-N}_3$ (erzeugt aus $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ und $\text{Me}_2\text{Si(N}_3)_2$) führte nicht zum Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ (Versuch 75).

Auf anderem Wege konnte inzwischen das Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \cdot x \text{ THF}$ des gewünschten Silaketimins $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ erzeugt werden²⁹⁾. Seine enorme Stabilität spricht ebenfalls für eine erhöhte Stabilität des Silaketimins. Nach den Ergebnissen einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse (G. Müller, TU München) ist das THF in $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \cdot x \text{ THF}$ wie erwartet an das Silicium gebunden. Der SiNSi-Winkel beträgt etwa 160°.

3.2. Versuche zur Darstellung von $^t\text{Bu}_3\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$

Durch Umsetzung von Silylaziden mit der Silylnatrium-Verbindung $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ließen sich erstmals Silyltriazene bzw. - nach Reaktion mit MeOH - Silyltriazene gewinnen (Versuche 72, 74, 76)^{37,40)}:

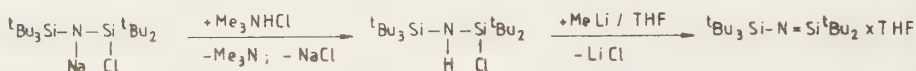


* Beim Arbeiten in THF statt Pentan bilden sich Disilane:

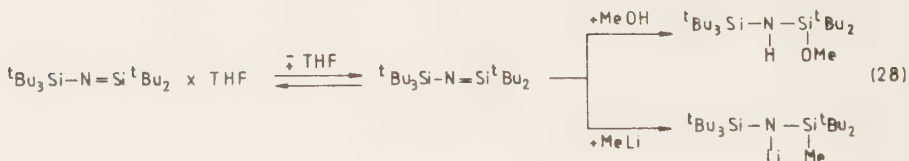


Die nach (a) gebildeten Natriumtriazenide sind mehr oder weniger instabil und zerfallen nach (b) unter N₂-Abgabe in Natriumamide (Versuche 72, 74, 76).

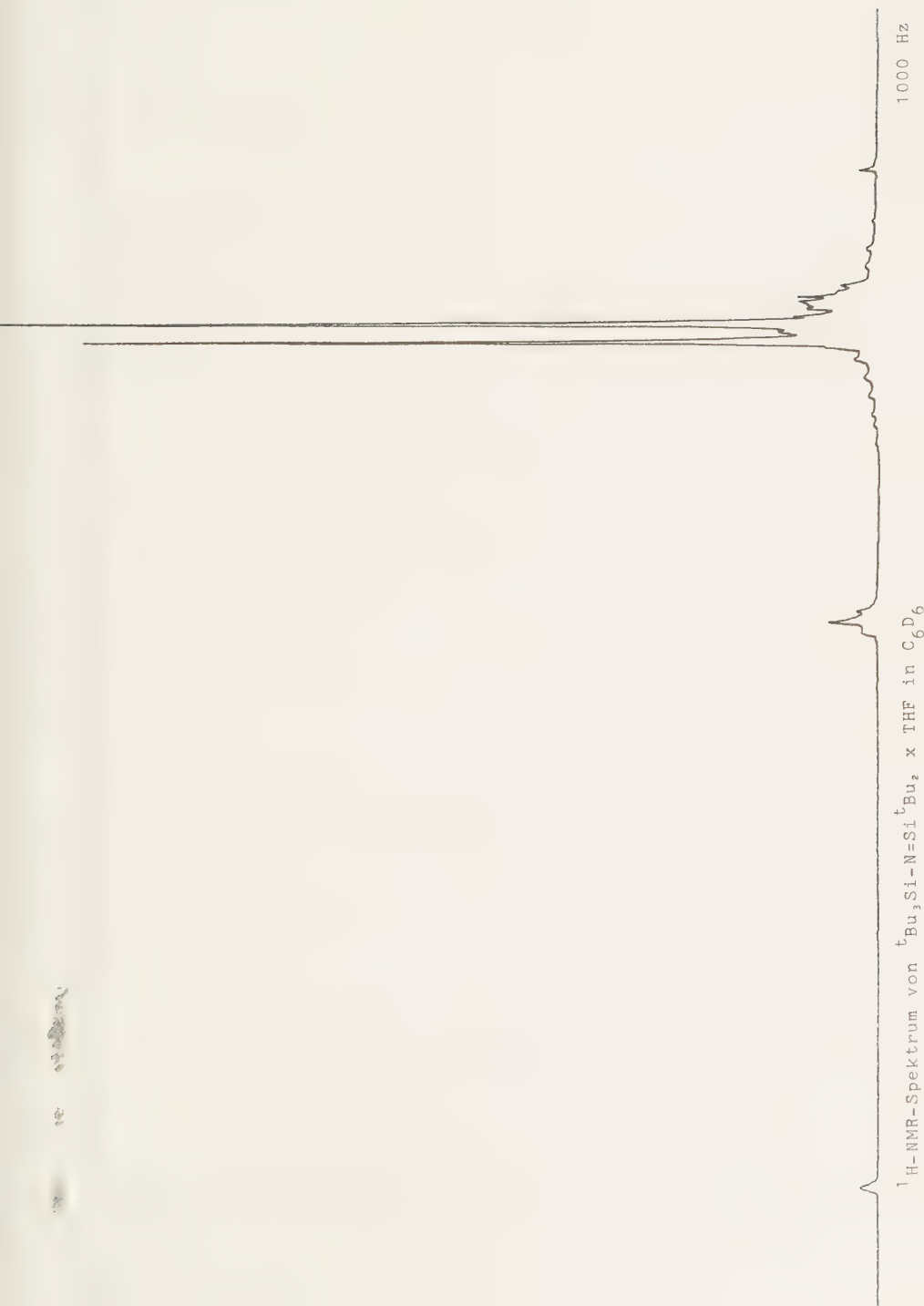
Die Natrium-Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NNaSi}^t\text{Bu}_3$ (fällt als Tetrahydrofuranat an) ist bis 180°C stabil; sie zersetzt sich nicht unter NaCl-Abspaltung und stellt somit keine Quelle für ${}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ dar. Anders verhält sich die entsprechende Lithium-Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NLiSi}^t\text{Bu}_3$, die aus der Natrium-Verbindung auf dem Wege über ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl-NH-Si}^t\text{Bu}_3$, zugänglich ist und sich rasch unter LiCl-Eliminierung in das Tetrahydrofuranat von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$ zersetzt (Versuche 76b, 77):



Das massen- und NMR-spektroskopisch charakterisierte Silaketimin-tetrahydrofuranat lagert sich - wohl nach Abspaltung von THF - in die OH-Bindung von MeOH sowie CLi-Bindung von LiMe:



Durch Abschleppen mit Benzol bei RT läßt sich die Verbindung ${}^t\text{Bu}_3\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$ von THF befreien. Es entsteht ein Verbindungsgemisch, das offensichtlich etwas Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_2$ sowie hauptsächlich dessen Thermolyseprodukte enthält (Versuch 77 d).





^{13}C -NMR-Spektrum von $t\text{-Bu}_3\text{Si-N=Si}^t\text{-Bu}_2 \times \text{THF}$

C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Arbeitsmethoden

Die meisten Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Der als Schutzgas zur Verfügung stehende Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupferkatalysator und zur absoluten Trocknung über Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat geleitet. An der Hochvakuumapparatur, die aus fünf Fallensystemen bestand, waren eine Öl- und eine Quecksilberdiffusionspumpe angeschlossen. Die verwendeten Glasapparaturen wurden, soweit nötig, vor der Versuchsdurchführung im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Die benötigten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Diethylether und Tetrahydrofuran standen über Natrium/Benzophenon, Pentan über Na/K-Legierung in Glasumlaufapparaturen zur Verfügung. Die käuflichen trockenen Lösungsmittel Benzol, Toluol, Hexan, Heptan, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenechlorid wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

1.2. Meß- und Analysenmethoden

Für ^1H -, ^7Li -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen standen die Geräte Jeol FX 90 Q, Varian FT 80 und Bruker WP 200 zur Verfügung. Bei den ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren diente Tetramethylsilan als interner Standard. Die ^7Li -NMR-Spektren sind auf LiCl in D_2O bzw. in $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$ bezogen. Bei den ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Lösungsmittel C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C}=128$) und CDCl_3 ($\delta^{13}\text{C}=77$) als interner Standard verwendet. Die ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist bei den ^1H -NMR-Spektren in Hz ($90\text{ Hz} = 1\text{ ppm}$), bei ^7Li -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren in ppm angegeben.

Jede Reaktionslösung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht und das Ergebnis tabellarisch zusammengefasst (die Werte in Klammern neben bzw. unter den Werten der chemischen Verschiebung geben die Signalfächen an). Bei den Umsetzungen mit Silatriazolin sind das Bis(trimethylsilyl)diazomethan - ein Spaltungsprodukt - und

das jeweilige Umlagerungsprodukt zusammen als 100%-Anteil gerechnet. Weitere "Spaltungsprodukte" werden auf Bis(trimethylsilyl)diazomethan bezogen und ihr Prozentanteil in Klammern angegeben. Bei den Reaktionen mit Silatetrazolinen bzw. Silaketimin-Aminaten wurde dem entstandenen Azid bzw. Amin der 100%-Anteil zugeordnet. Alle häufig auftretenden Reaktionsprodukte sind durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (vgl. C.2.3.). Die ^1H -NMR-Messungen von neuen Verbindungen führte man zweckmäßig in zwei verschiedenen Lösungsmitteln durch (Ether bzw. THF und Benzol bzw. Toluol), da sich die chemischen Verschiebungen in Ether/THF deutlich von denen in Benzol/Toluol unterscheiden.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät Varian CH 7 durchgeführt. Schwerflüchtige unempfindliche Substanzen wurden in Aluminiumtiegel, luftempfindliche schwerflüchtige Produkte in Quarzröhrchen abgefüllt und direkt vor die Ionenquelle geschoben. Leichtflüchtige feste Produkte wurden über einen Ganzglaseinlaß mit Young-Hahn, Flüssigkeiten über den Einspritzblock in das Spektrometer eingegeben. Bei den beschriebenen Massenspektren sind die Bruchstücke, deren Masse kleiner als $73 (\text{Me}_3\text{Si})^+$ ist, im allgemeinen nicht angegeben.

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer-235 aufgenommen. Die Banden, die $(-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H})$ -, $(-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-)$ -, $(-\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-)$ - und $(>\text{N}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-)$ -Schwingungen zugeordnet werden, sind nicht aufgeführt. Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilm, feste Substanzen entweder als Nujol- und/oder Hostaflon-Suspension oder in einer CCl_4 -Lösung unter Kompensation des Lösungsmittels vermessen.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Die Halogenidanalyse führte man mittels eines automatischen Titrators (Titrigraph) potentiometrisch durch.

Die Schmelzpunkte von thermisch instabilen Verbindungen wurden in Kolben bestimmt, indem man den Kolben in einem mit Aceton gefüllten Dewar-Gefäß langsam erwärmte (ca. $1^\circ\text{C}/10 \text{ min}$).

Für ^1H -NMR-Kinetiken diente eine ca. 0,2-molare Lösung der zu thermolisierenden Substanz in einem NMR-Rohr. Es wurde im Falle der

Silatrazolinthermolysen die zeitliche Veränderung der Signalflächen von Me_3Si -Gruppen der Ausgangssubstanz, des gebildeten Diazomethans (Me_3Si), CN_2 und des Umlagerungsproduktes bestimmt, im Falle der Silatetrazolinthermolysen in Gegenwart von Aceton die zeitliche Veränderung der Signalflächen im Me_3Si -Bereich (Thermolyse in Et_2O) bzw. im tert-Butyl-Bereich (Thermolyse in C_6H_6) der Ausgangssubstanz, des Abfangprodukts sowie des entstandenen Azids. Zur Auswertung der Kinetiken wurde die Summe der normierten Edukt- und Produktflächen der Signale als c_o , die Eduktfläche zur Zeit t als c_t bezeichnet. Es wurde jeweils graphisch $\ln \frac{c_o}{c_t}$ gegen $t(\text{min})$ aufgetragen, was- falls Geraden erhalten wurden - $-\frac{1}{t}$ ein Geschwindigkeitsgesetz erster Reaktionsordnung anzeigt. Die aus der Graphik entnommenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(\text{sec}^{-1})$ und Halbwertszeiten $\tau_{1/2}(\text{min})$ sind bei jeder Kinetik tabellarisch zusammengefaßt.

2. Ausgangsverbindungen

2.1. Folgende Verbindungen standen zur Verfügung

Me₃SiCl, Me₂SiCl₂, MeSiCl₃, HSiCl₃, SiCl₄, Me₃SiBr, Me₃SiI, Me₂SiHCl, Me₃SiN₃, Me₂Si(N₃)₂, Me₃GeCl, Me₃SnCl, (EtO)₃SiH, Ph₃SiH, Ph₃SiBr, (Me₃Si)₂NLi, CBr₄, Brombenzol, ^tBuCl, n-BuLi in Hexan, ^t-BuLi in Pentan, PhLi in Ether/Benzol, MeLi in Ether, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Propen, Isobuten, Cyclopentadien, Aceton, Cl₂, Br₂, I₂, Na, K, Mg, AgF, NaN₃, AlCl₃, ZnCl₂, MeOH, EtOH, ⁱPrOH, ^tBuOH, PhOH, ⁱPrNH₂, ^tBuNH₂, PhNH₂, EtNMe₂, EtNⁱPr₂.

2.2. Nach Literaturvorschrift wurden hergestellt

PhMe₂SiCl⁽⁴¹⁾, (Me₃Si)₂CBr₂⁽⁴²⁾, PhMe₂SiCBr(SiMe₃)₂⁽¹⁾,
 Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂⁽¹⁾, Me₂SiFCBr(SiMe₃)₂⁽⁴³⁾, $\begin{matrix} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ | \quad | \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2 \end{matrix}$ ⁽⁵⁸⁾,
 $\begin{matrix} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{CPh}_2 \end{matrix}$ ⁽¹⁾, (Me₃Si)₃CBr⁽⁴²⁾, (Me₃Si)₃Cl⁽⁴²⁾, (Me₃Si)₄C⁽⁴²⁾,
 Me₂SiClNHSi^tBu₃⁽³⁶⁾, (Me₃Si)₂NSiMe₂Cl⁽⁴⁴⁾, (Me₃Si)₂NSiMe₂N₃⁽⁴⁵⁾,
 Ph₃SiN₃^(45,46), ^tBuMe₂SiH⁽⁴⁷⁾, ^tBuMe₂SiN₃⁽⁴⁸⁾, ^tBu₃MeSiH⁽⁴⁷⁾,
^tBu₂SiHCl^(49,50), ^tBu₂SiHF⁽⁴⁹⁾, ^tBu₃SiH⁽⁴⁹⁾, ^tBu₃SiBr⁽⁴⁹⁾, ^tBu₃SiI^(47,49),
^tBu₃SiN₃^(51,52), (Me₃Si)₂CN₂⁽⁵³⁾, (Me₃Si)₂NSiMe₂C(N₂)SiMe₃⁽¹⁾,
 Ph₂C=NSiMe₃⁽⁵⁴⁾, (Me₃SiNSiMe₂)₂⁽⁵⁵⁾, $\begin{matrix} \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ ^(30,31).

2.3. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz, in Hz, iTMS) einiger Vergleichs-
substanzen

Verbindung	Chemische Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS in Ether in Benzol		Flächenver- hältnisse	Literatur
$\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	29,8; 69,0	25,8; 60,3	3 : 1	1
$\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	23,5 (d; J=15) 38,4 (d; J=11,4)		3 : 2	43
$\text{Me}_2\text{SiBuBr}(\text{SiMe}_3)_2$	21,1; 19,5		3 : 1	1
$\text{Me}_2\text{SiBuCH}(\text{SiMe}_3)_2$	-67,2; 10,5; 11,7		1 : 6 : 18	43
$\text{Me}_2\text{SiPhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	9,3; 51,7		3 : 1	43
$\text{Me}_2\text{SiPhCH}(\text{SiMe}_3)_2$	-31,8; 4,0; 34,2		1 : 18 : 6	43
$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$	23,4; 49,6	25,8; 44,8	3 : 1	1, 58
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}^*$	21,4			42
$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}^*$	23,7			42
$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{CPh}_2$	-10,9; -0,9; 57,4	-0,75; 5,7; 56,2	6 : 3 : 2	1
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	-2,5	10,0		54
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	14,6	7,6		53
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	15,7; 23,2; 31,5	10,6; 24,3; 28,2	3 : 6 : 2	1
$\text{Me}_3\text{SiN}_3^*$	21 bis 26	3 bis -6		
$^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^*$	17,8; 85,4	3,9; 76,2	2 : 3	48
$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^*$	105,9**	95,0		51, 52
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3^*$	16,6; 20,1	22,8; 32,9	3 : 1	45
$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2$ $\text{N} \quad \text{N}-\text{SiMe}_3$	23,1; 24,6	12,6; 22,0	3 : 1	30, 31
$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	1,8; 21,7	7,3; 24,9	3 : 1	55
$^t\text{Bu}_3\text{SiBr}^*$	108,9**	102,0		49
$^t\text{Bu}_3\text{SiH}^*$	101,3**	100,3; 312,0	27 : 1	49, 50
EtNMe_2^*		86,9(tr; J=6,9); 186,6; 187,5(qu; J=6,9)	3 : 6 : 2	

* Eigene Messungen

** Die ^1H -NMR-Spektren von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$
wurden statt in Ether in THF aufgenommen.

2.4. Darstellung von Ausgangsverbindungen

2.4.1. Darstellung von Di-tert-butyl-methyl-bromsilan

Zu einer Lösung von 10,73 g (67,7 mmol) Di-tert-butyl-methyl-silan in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C eine Lösung von 3,5 ml (68,1 mmol) Brom in 10 ml CH_2Cl_2 (Entfärbung der rotbraunen Bromlösung). Nach Abziehen des Lösungsmittels und HBr bei RT und 40 Torr wird das Produkt bei 83°C/10 Torr destilliert. Ausbeute: 15,2 g (95%).

Charakterisierung von Di-tert-butyl-methyl-bromsilan:

$^t\text{Bu}_2\text{MeSiBr}$

M_r : 237,26 ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BrSi}$)

Farbloser Festkörper

Schmp.: 57-50°C; Sdp.: 83°C/10 Torr

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	41,7; 97,6	1 : 6
CCl_4	40,3; 97,6	1 : 6

Analysen:	% C	% H
ber.	45,56	8,92
gef.	44,80	8,62

2.4.2. Darstellung von Di-tert-butyl-azidosilan

Eine Suspension von 19,5 g (300 mmol) Natriumazid in einer Lösung von 17,5 g (98 mmol) Di-tert-butyl-chlorsilan in 100 ml THF wird 16 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfristen der THF-Lösung wird das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Destillation bei 90°C/40 Torr gewinnt man 81 mmol von $^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{H}$. Ausbeute: 83%.

Charakterisierung von Di-tert-butyl-azidosilan:

$^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{H}$

M_r : 185,34 ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Si}$)

Farblose Flüssigkeit

Sdp.: 90°C/40 Torr

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	95,4	
CCl ₄	95,7; 366,9	18 : 1

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	51,84	10,33	22,67
gef.	53,35	9,60	21,66

IR-Spektrum (cm⁻¹): 2120 s (ν Si-H); 2142 vs (ν_{as} N₃)

2.4.3. Darstellung von Di-tert-butyl-methyl-azidosilan

Eine Suspension von 12,0 g (185 mmol) Natriumazid in einer Lösung von 14,6 g (62,0 mmol) Di-tert-butyl-methyl-bromsilan in 80 ml THF wird 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfristen der THF-Lösung wird das Lösungsmittel bei RT/10 Torr abgezogen und das Produkt bei 68°C/7 Torr destilliert. Ausbeute: 10,6 g (86%).

Charakterisierung von Di-tert-butyl-methyl-azidosilan:

^tBu₂MeSiN₃, M_r: 199,37 (C₉H₂₁N₃Si)
Farblose Flüssigkeit
Sdp.: 68°C/7 Torr

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	21,0; 93,7	1 : 6
Benzol	3,2; 82,7	1 : 6
CCl ₄	18,5; 93,5	1 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	54,22	10,62	21,07
gef.	53,90	10,38	21,45

IR-Spektrum (cm⁻¹): 2140 vs (ν_{as} N₃)

2.4.4. Darstellung von Chlor-di-tert-butyl-azidosilan

Zu einer Lösung von 6,65 g (35,9 mmol) Di-tert-butyl-azidosilan in 40 ml CCl_4 tropft man bei -15°C eine Lösung von 20 ml (40 mmol) einer 2 m Cl_2 -Lösung in CCl_4 (Entfärbung der Cl_2 -Lösung) und zieht sofort bei 10°C und 30 Torr überschüssiges Chlor und entstandenes HCl ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt bei $34^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destilliert. Ausbeute: 29,2 mmol (82%).

Charakterisierung von Chlor-di-tert-butyl-azidosilan:

$^t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{N}_3)\text{Cl}$ M_r : 219,78 ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3\text{ClSi}$)
Farblose Flüssigkeit
Sdp.: $34^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

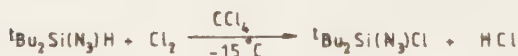
Lösungsmittel chem. Verschiebung in Hz, iTMS

Benzol	87,9
CCl_4	100,8

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	43,72	8,25	19,12
gef.	42,87	7,23	18,78

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2142 vs ($\nu_{\text{as}} \text{N}_3$).

(Anmerkung: Analoge Darstellung zu Chlor-diphenyl-azidosilan⁵⁶.)



2.4.5. Darstellung von Tri-tert-butylsilylnatrium

1,1 g (48 mmol) Natriumdraht und 2,2 g (7,9 mmol) Tri-tert-butylbromsilan werden in 20 ml THF 20 Stunden bei 70°C unter Rückfluß erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der grünlichen Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Substanz mit Signal (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF) bei 90,3 Hz. Laut ^1H -NMR-Spektrum in Benzol enthält die Verbindung 2 THF-Moleküle pro $^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppe: Signale bei 123,9 Hz(m); 131,9 Hz; 304,0 Hz(m) im Verhältnis

8 : 27 : 8 (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol).
Bei der Hydrolyse von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ entstehen quantitativ $t\text{Bu}_3\text{SiH}$ und NaOH. Die Molarität einer $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Lösung wird durch Titration gebildeter NaOH bestimmt.

2.4.6. Darstellung von Tri-tert-butylsilylkalium

0,39 g (10 mmol) Kalium und 1,6 g (4,9 mmol) Tri-tert-butyl-jod-silan werden in 15 ml Hexan bzw. 15 ml Heptan 7,5 Stunden bzw. 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das ^1H -NMR-Spektrum der grünen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung	Zuordnung	% - Anteil, Reaktion durchgeführt	
		in Hexan	in Heptan
123,5	$t\text{Bu}_3\text{SiK}$	70	77
100,5	$t\text{Bu}_3\text{SiH}$ (vgl. C. 2.3.)	30	23

Die Hydrolyse von $t\text{Bu}_3\text{SiK}$ liefert quantitativ $t\text{Bu}_3\text{SiH}$ und KOH.

2.4.7. Darstellung von Fluor-dimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin

0,65 g (2,1 mmol) Chlor-dimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin und 0,31 g (2,4 mmol) Silberfluorid (AgF) in 15 ml THF werden unter Licht-ausschluß 60 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF) bei 19,6 Hz; 25,7 Hz; 101,1 Hz im Verhältnis 1 : 1 : 9. Nach dem Abfrieren der THF-Lösung wird das THF abgezogen und das Produkt bei 45°C/ÖV sublimiert. Ausbeute: 2,0 mmol (96%).

Charakterisierung von Fluor-dimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:

$t\text{Bu}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{F}$ M_r : 291,6 ($\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{NFSi}_2$)
Farblose zähe Flüssigkeit
Sbtlp.: 45°C/ÖV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	19,6; 25,7; 101,1	1 : 1 : 9
Benzol	14,4; 20,5; 100,9	1 : 1 : 9

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	57,66	11,75	4,80
gef.	58,89	12,08	4,76

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3340 w (ν NH)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
234	31	$(\text{M}-\text{tBu})^+$
192	27	$(\text{M}-\text{tBu}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3)^+$
158	8	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^+\text{tBu})^+$
150	100	$(\text{Me}_2\text{SiFNHSiMe}_2)^+$
134	9	$(\text{Me}_2\text{SiFNHSiMe})^+$
120	12	$(\text{MeSiFNHSiMe})^+$
116	6	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe})^+$
77	5	$(\text{Me}_2\text{SiF})^+$ oder $(\text{MeSiFNH})^+$
74	18	$((\text{CH}_2)\text{CHSiF})^+$
73	10	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
157,5	157,5	$234-42 \longrightarrow 192$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$
117,0	117,2	$192-42 \longrightarrow 150$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$

2.4.8. Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiFCM}(\text{SiMe}_3)_2$; M=Na, K

a) Zu 1,3 g (4 mmol) $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Ether bei -78°C werden 4,0 mmol tBu_3SiNa in Ether getropft. Nach dem langsamen Auftauen auf RT zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
1,2; 12,1; 18,8 (1,86; 0,3; 0,3)	$\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$	93	s.unten
108,9 (3,0)	tBu_3SiBr	100	C. 2.3.
12,4; 22,7; 37,1 (0,14; klein)	$\text{Me}_2\text{SiFCH}(\text{SiMe}_3)_2$	7	C. 2.3.

Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Na} \\ | \quad | \end{array}$

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz), chem. Verschiebung in Hz, iTMS, Ether:
chem.Verschiebung: 1,2 (breit) ; 15,4 (d, J=6,7 Hz); 112,1(m) ; 285,3(m)
Zuordnung : $(\text{SiMe}_3)_2$; SiMe_2 ; THF ; THF

Das bei RT stabile $\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$ -THFat reagiert quantitativ mit tert-Butylchlorid unter Bildung von $\text{Me}_2\text{SiFCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Charakterisierung s.C. 2.3.).

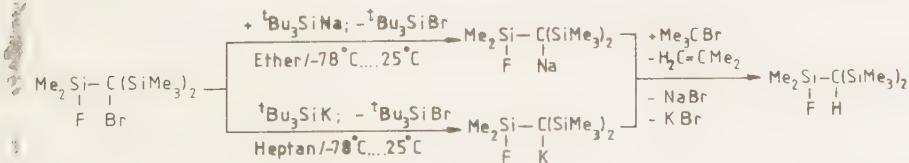
b) Zu einer Lösung von 2,0 mmol Tri-tert-butylsilylkalium in Heptan bei -78°C tropft man 0,6 g (2,0 mmol) $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 5 ml Pentan (Niederschlagsbildung). Nach dem Auftauen der Reaktionslösung auf RT lässt man den Niederschlag absetzen, dekantiert die farblose Heptan/Pentanlösung und wäscht den Niederschlag dreimal mit umkondensiertem Lösungsmittel. Die Heptan/Pentanlösung enthält laut ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich Tri-tert-butylsilylbromid (Charakterisierung s.C.2.3.). Zum hellbraunen Niederschlag gibt man 20 ml Ether, dekantiert die grünliche Etherlösung ab und wäscht den Rückstand zweimal mit umkondensiertem Ether. Das ^1H -NMR-Spektrum der Etherlösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether): 0,97 Hz; 10,0 Hz; 16,5 Hz im Verhältnis 6 : 1 : 1. Diese Signale sind der bei RT stabilen Verbindung $\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$ zuzuordnen.

Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\text{F}}{\underset{\text{K}}{\text{C}}}(\text{SiMe}_3)_2$

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz), chem.Verschiebung in Hz, iTMS, Ether:
chem.Verschiebung: 0,97 (breit) ; 13,2 (d, $J = 6,5$ Hz)
Zuordnung : $(\text{SiMe}_3)_2$; SiMe_2

$\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert quantitativ mit tert-Butylchlorid zu $\text{Me}_2\text{SiFCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Charakterisierung s.C. 2.3.).

Ergebnis:



Die Metallierung von $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit tBu_3SiNa bzw. tBu_3SiK verläuft quantitativ unter Bildung der bei RT stabilen Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$.

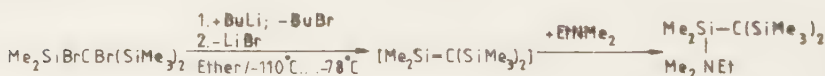
2.4.9. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ in Gegenwart von Dimethylethylamin

Zu 0,86 g (2,3 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 15 ml Ether bei -100°C werden 1,4 ml (2,3 mmol) $n\text{-BuLi}$ in Hexan getropft. Nach halbstündigem Rühren bei -110°C tropft man zur Reaktionslösung 0,5 ml (5 mmol) EtNMe_2 in 3 ml Ether. Man lässt die Reaktionslösung innerhalb vier Stunden auf -78°C kommen und füllt eine NMR-Probe von der kalten Reaktionslösung ab. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, 5 min bei RT, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
2,4; 33,1 (3,2; 1,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2^*$	71	s. unten
22,1; 48,3 (1,3; 0,4)	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSiMe}_2)_2$	29	C. 2.3.

* $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ thermolysiert bei RT in Ether innerhalb 30 min quantitativ zu $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CSiMe}_2)_2$.

Ergebnis:



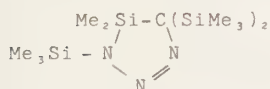
Das Silaethen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2$ bildet mit EtNMe_2 - analog zu Me_3N quantitativ ein bei RT instabiles Addukt.

3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Zu 0,3 g (0,81 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,11 ml (0,81 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Ether bei -110°C werden 0,49 ml (0,81 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man läßt die Reaktionslösung innerhalb zwei Stunden auf -78°C kommen (Niederschlagsbildung), zieht das Lösungsmittel bei -40°C im ÖV vollständig ab und gibt zum farblosen Rückstand bei -78°C 10 ml Pentan. Nach Absetzen des Niederschlages bei -78°C wird die Pentanlösung mittels einer gekühlten Glasgabel in einen gekühlten Kolben abdekantiert. Nach dem Einengen der Pentanlösung kristallisiert man das Produkt bei -78°C um.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin:



Farblose Kristalle

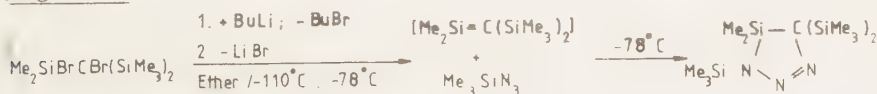
Schmp. (Zersetzung): 15°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz) bei -14°C :

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	10,6; 26,7; 31,6	6 : 3 : 2
THF	9,9; 24,8; 29,9	6 : 3 : 2
Toluol	10,7; 17,0; 23,9	6 : 3 : 2
Pentan	9,7; 24,4; 27,4	6 : 3 : 2

Die Verbindung wird zusätzlich durch Thermolyse und Isolierung der Thermolyseprodukte identifiziert (Versuch 2).

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert quantitativ mit dem Trimethylsilylazid unter Bildung eines (2+3)-Cycloaddukts, das isolierbar und bis 15°C stabil ist.

Versuch 2: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

a) Thermolyseverlauf

Man füllt bei -78°C eine Probe der Me_3Si -Silatriazolinlösung in Pentan (Versuch 1) in ein gekühltes NMR-Rohr ab, zieht das Pentan bei -40°C im ÖV ab, gibt bei -78°C Ether dazu und lässt die Reaktionslösung auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen klaren Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung in Hz (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
13,8 (2,7)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	48	C. 2.3.
15,0; 22,8; 30,9 (1,4; 2,9; 1,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	52	C. 2.3.
2,5; 21,7 (0,7; 0,2)	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	(54)	C. 2.3.
7,0 (breit)	nicht bekannt	-	-

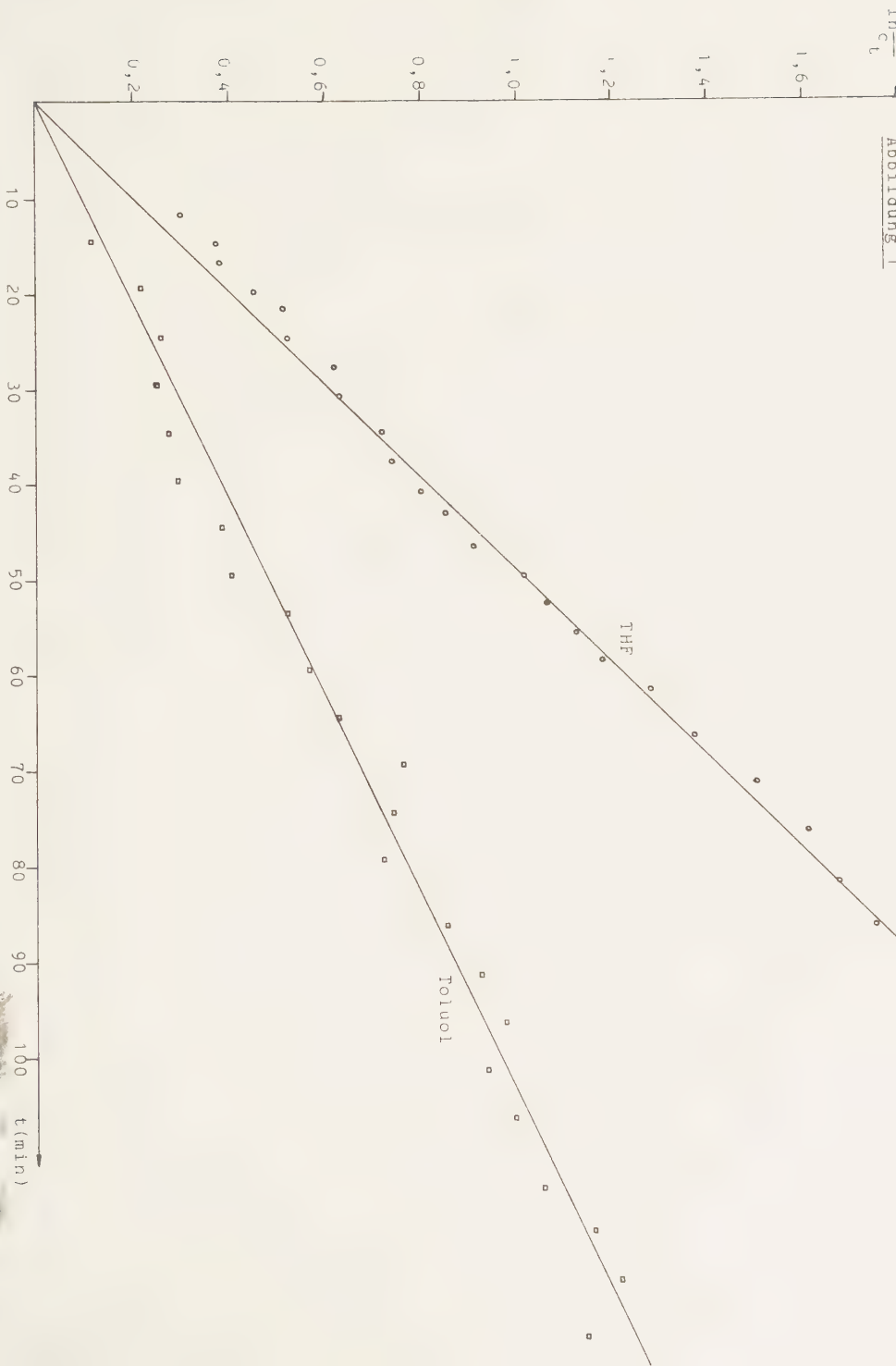
b) Kinetik der Thermolyse

Es wird eine 0,2-molare Lösung von Me_3Si -Silatriazolin in Ether bzw. Toluol in einem NMR-Rohr bei -78°C hergestellt (Versuch 1).

Kinetische Daten bei $-12,4^{\circ}\text{C}$ (Abb.1)

in THF		in Toluol	
t(min)	$\ln \frac{c_0}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_0}{c_t}$
12	0,30	15	0,11
15	0,37	20	0,21
17	0,38	25	0,25
20	0,45	30	0,24
22	0,51	35	0,27
25	0,52	40	0,29
28	0,62	45	0,38
31	0,63	50	0,40
35	0,72	54	0,52
38	0,74	60	0,56
41	0,80	65	0,62
43	0,85	70	0,76
47	0,91	75	0,74
50	1,01	80	0,72
53	1,06	87	0,85
56	1,12	92	0,92
59	1,18	97	0,97
62	1,28	102	0,93
67	1,37	107	0,99
72	1,50	114	1,05
77	1,61	119	1,16
82	1,76	124	1,22
87	1,75	130	1,14

Abbildung 1



Kinetik der Thermalpolye von Me₃Si-Silatriazolin in THF bzw. Toluol bei - 12,4°C.

Daraus folgt:

Lösungsmittel	$k(\text{sec}^{-1})$	$\tau_{1/2} \text{ (min)}$
THF	$3,4 \times 10^{-4}$	34
Toluol	$1,6 \times 10^{-4}$	72

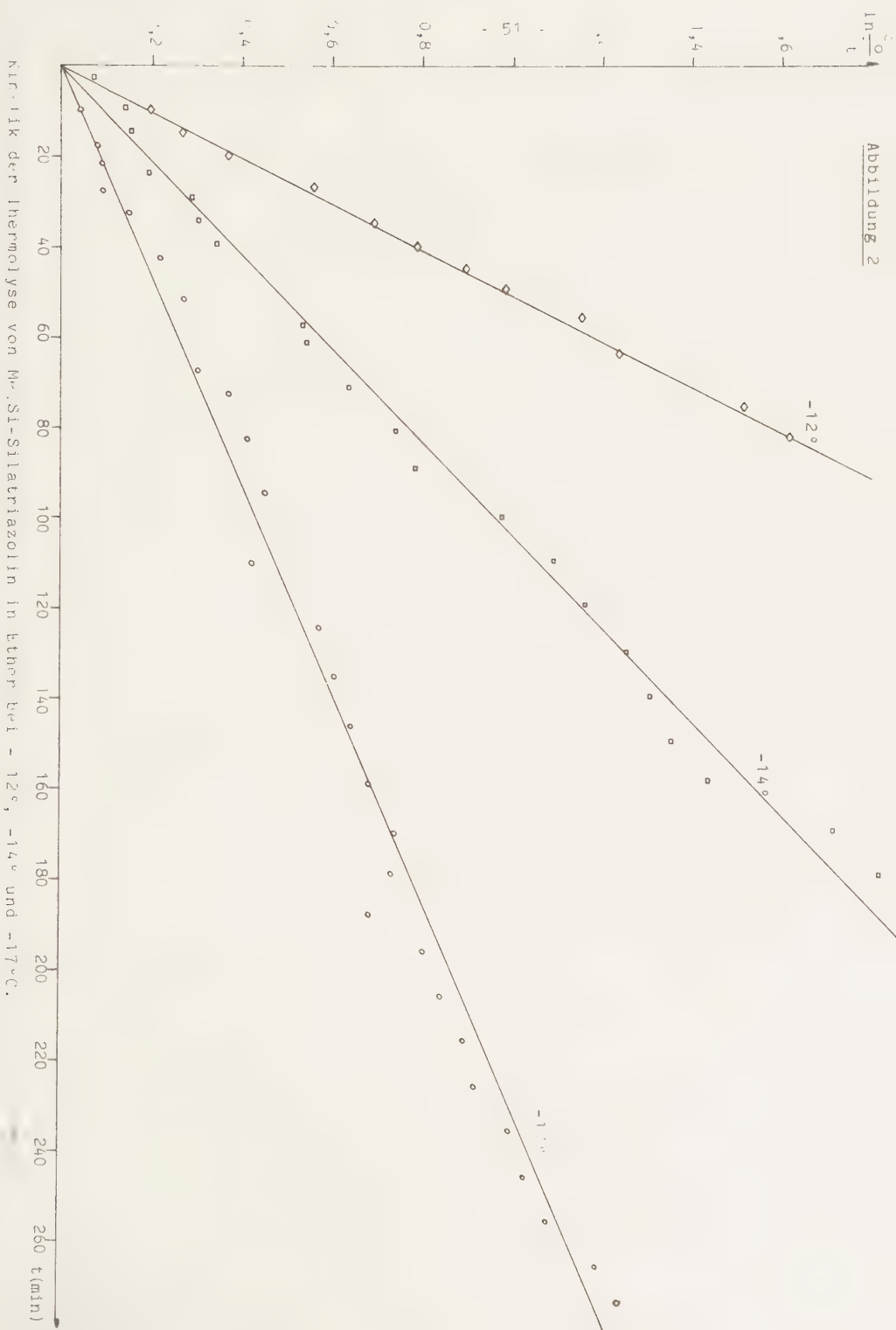
Kinetische Daten in Ether:

bei -17°C		bei -14°C		bei -12°C	
$t(\text{min})$	$\ln \frac{O}{C_t}$	$t(\text{min})$	$\ln \frac{O}{C_t}$	$t(\text{min})$	$\ln \frac{O}{C_t}$
10	0,04	3	0,07	10	0,19
18	0,07	10	0,14	15	0,26
22	0,08	15	0,15	20	0,36
28	0,09	24	0,19	27	0,55
33	0,15	30	0,29	34	0,69
43	0,22	35	0,30	40	0,78
53	0,27	40	0,33	45	0,89
68	0,30	58	0,53	50	0,98
73	0,37	62	0,54	56	1,15
83	0,41	72	0,64	64	1,23
93	0,45	82	0,74	76	1,51
111	0,42	90	0,78	83	1,61
125	0,57	101	0,97		
136	0,60	111	1,09		
149	0,64	121	1,16		
160	0,68	131	1,25		
171	0,74	141	1,30		
180	0,73	151	1,35		
189	0,68	161	1,43		
197	0,80	171	1,71		
207	0,84	181	1,81		
217	0,89				
227	0,91				
237	0,99				
247	1,02				
257	1,07				
267	1,18				
277	1,23				

Daraus folgt:

$T(^{\circ}\text{C})$	$k(\text{sec}^{-1})$	$\tau_{1/2} \text{ (min)}$
- 17	$7,2 \times 10^{-5}$	161
- 14	$1,6 \times 10^{-4}$	72
- 12	$3,4 \times 10^{-4}$	34

Abbildung 2



Kinetik der Thermolyse von N-Methyl-N-Silatriazolin in Ethanol bei -12° , -14° und -17°C .

c) Aktivierungsparameter

Wertepaare zur Erstellung der Arrheniusgleichung:

T(°C)	T (K)	$T^{-1} \times 10^{-3} (K^{-1})$	$-\ln k$
- 17	256	3,906	9,54
- 14	259	3,861	8,74
- 12	261	3,831	7,98

In Abbildung 3 ist $\ln k = f(1/T)$ - Arrheniusgerade - dargestellt.

Die berechnete Ausgleichsgerade hat die Gleichung:

$\ln k = 64,92 - 19,0538 \times 10^3 \times 1/T$. Aus dem Koeffizientenvergleich mit

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$$\ln k = \ln \frac{k_B \cdot T}{h} - \frac{E_a}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \frac{k_B \cdot T}{h \cdot A} + \frac{E_a}{T}$$

folgt (für T=259 K):

Aktivierungsenergie $E_a = 37,863 \text{ kcal/mol (158 kJ/mol)}$

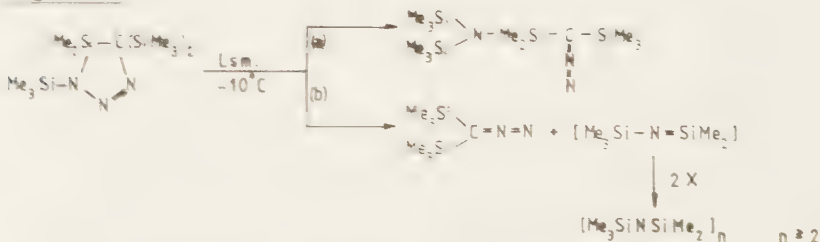
Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = 70,46 \text{ cal/mol} \cdot \text{K (295 J/mol} \cdot \text{K)}$

Mit $\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T$ und $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$ ergibt sich für:

Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 37,35 \text{ kcal/mol (156 kJ/mol)}$

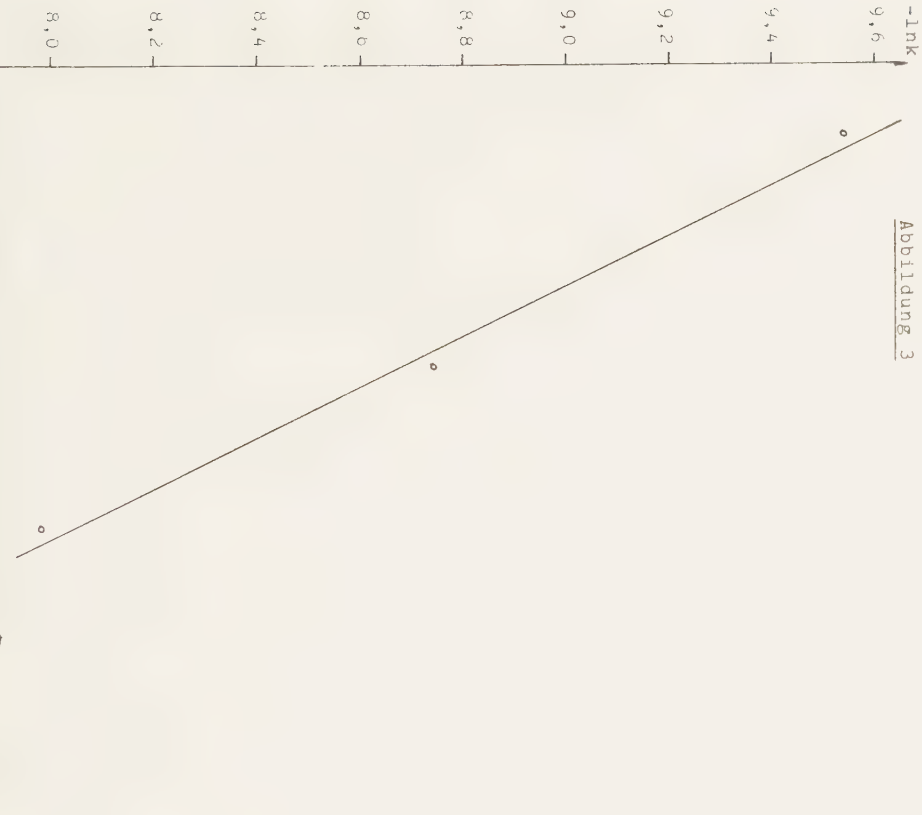
freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 19,1 \text{ kcal/mol (80 kJ/mol)}$

Ergebnis:



Das $\text{Me}_3\text{Si-Silatriazolin}$ thermolysiert oberhalb -10°C in Lösung nach erster Reaktionsordnung unter Umlagerung (a) und Spaltung (b). Das Verhältnis Umlagerung : Spaltung bewegt sich in Ether zwischen 46 : 54 und 53 : 47, in Toluol beträgt es 45 : 55 und in THF 36 : 64. Das bei der Spaltung entstehende Silaketimin $\text{Me}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ polymerisiert (54 % Dimerisierung).

Abbildung 3



Arrheniusgerade für die Thermolyse von Me₃Si-Silatriazol in Ether bei -12°, -14° und -17°C.

Versuch 3 a: Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit Me_2SiCl , Me_2SiCl_2 , SiCl_4 , Me_3GeCl , Me_3SnCl

Alle nachfolgenden Umsetzungen werden unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Das Me_3Si -Silatriazolin stellt man wie in Versuch 1 beschrieben dar. Anschließend werden bei -30°C zur (Me_3Si) -Silatriazolinlösung die Chloride getropft. Nach langsamem Auftauen auf RT werden die ^1H -NMR-Spektren aufgenommen und die Reaktionslösung zur Isolierung der Produkte aufgearbeitet.

+ Me_2SiCl

Zu 4,4 mmol Me_3Si -Silatriazolin in 20 ml Ether bei -30°C werden 3 ml (2,2 mmol) Me_2SiCl getropft. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,7 (2,3)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	43	C. 2.3.
15,6; 22,2; 31,5 (2,0; 3,0; 1,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	57	C. 2.3.
23,5; 46,5 (1,4; 0,5)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiCl}$	(60)	Lit. 44
1,8; 21,7 (0,9; Schulter)	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	(40)	C. 2.3.

+ Me_2SiCl_2

Zu 5 mmol Me_3Si -Silatriazolin in 25 ml Ether bei -30°C werden 0,6 ml (5 mmol) Me_2SiCl_2 getropft. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,7 (2,1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	41	C. 2.3.
15,4; 23,1; 31,9 (2,0; 3,0; 1,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	59	C. 2.3.
30,1; 54,7 (0,8; 1,1)	$(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{NSiMe}_3$	(80)	Lit. 57
1,8; 21,6 (0,4; 0,15)	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	(20)	C. 2.3.

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Cyclohexan	29,7; 55,8	3 : 4
Pentan	30,1; 52,7	3 : 4
Benzol	25,0; 46,9	3 : 4

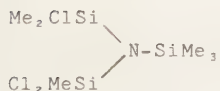
+ MeSiCl₂

Zu 6,1 mmol Me₃Si-Silatriazolin in 30 ml Ether bei -30°C werden 0,7 ml (6,1 mmol) MeSiCl₂ getropft. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,5 (2,1)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	43	C. 2.3.
15,9; 23,1; 30,7 (1,4; 2,8; 0,9)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	57	C. 2.3.
26,0; 60,4; verd. (0,9; 0,6)	(Cl ₂ MeSi)(Me ₂ ClSi)NSiMe ₃	(86)	s. unten
2,5; 22,0 (0,3; 0,1)	(Me ₃ SiNSiMe ₂) ₂	(14)	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und (Me₃Si)₂CN₂ bis 60°C/10 Torr wird (Cl₂MeSi)(Me₂ClSi)NSiMe₃ bei RT/ÖV sublimiert.

Charakterisierung von Dichloromethylsilyl-dimethylchlorosilyl-trimethylsilyl-amin:



M_r: 294,83 (C₆H₁₈Cl₃NSi₃)
 Farblose Flüssigkeit, verunreinigt
 mit wenig (Me₃Si)₂NMe₂SiC(N₂)SiMe₃

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
CCl ₄	34,9; 60,3; 85,0	3 : 2 : 1
Benzol	27,4; 47,8; 68,4	3 : 2 : 1

Cl-Analyse:	berechnet	gefunden
?	36,1%	33,2%

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion	Cl-Muster
278	100	(M-Me) ⁺	3 Cl
258	12	(M-Cl) ⁺	2 Cl
224	8	(M- 2Cl) ⁺	1 Cl
154	27	(Cl ₂ SiNSiCH ₂) ⁺	2 Cl
150	45	(ClMeSiNSiMe ₂) ⁺	1 Cl
130	27	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	
120	14	(ClSiNSiMe) ⁺	1 Cl
100	15	(MeSiNSiMe) ⁺	
93	10	(ClSiMe ₂) ⁺	1 Cl
73	60	(SiMe ₃) ⁺	

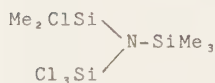
+ SiCl₄

Zu 4,4 mmol Me₃Si-Silatriazolin in 20 ml Ether bei -30°C werden 0,5 ml (4,4 mmol) SiCl₄ getropft. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,5 (2,5)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	42	C. 2.3.
15,6; 22,9; 31,2 (1,7; 3,4; 1,1)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	58	C. 2.3.
41,7; 65,4 (1,0; 0,6)	(Cl ₃ Si)(Me ₂ ClSi)NSiMe ₃	(83)	s. unten
2,2; 22,5 (0,5; Schulter)	(Me ₃ SiNSiMe ₂) ₂	(17)	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und (Me₃Si)₂CN₂ bis 60°C/10 Torr wird (Cl₃Si)(Me₂ClSi)NSiMe₃ bei RT/ÖV sublimiert.

Charakterisierung von Trichlorosilyl-dimethylchlorosilyl-trimethylsilyl-amin:



M_r: 315,25 (C₅H₁₅Cl₄NSi₃)

Farblose Flüssigkeit, verunreinigt mit wenig (Me₃Si)₂NMe₂SiC(N₂)SiMe₃,

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
CCl ₄	40,9; 65,5	3 : 2
Benzol	30,9; 50,4	3 : 2

Cl-Analyse:	berechnet	gefunden
	45,1%	41,8%

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion	Cl-Muster
298	100	(M-Me) ⁺	4 Cl
278	6	(M-Cl) ⁺	3 Cl
220	8	(M-SiMe ₂ Cl) ⁺	3 Cl
170	45	(Cl ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	2 Cl
154	31	(Cl ₂ SiNSiCH ₂) ⁺	2 Cl
150	20	(ClMeSiNSiMe ₂) ⁺	1 Cl
130	29	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	
120	9	(ClSiNSiMe) ⁺	1 Cl
100	10	(MeSiNSiMe) ⁺	
93	7	(ClSiMe ₂) ⁺	1 Cl
73	66	(SiMe ₃) ⁺	

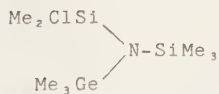
+ Me₃GeCl

Zu 7,2 mmol Me₃Si-Silatriazolin in 30 ml Ether bei -30°C werden 1,4 ml (7,2 mmol) Me₃GeCl getropft. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,5 (2,9)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	46	C. 2.3.
15,7; 23,2; 31,0 (1,7; 3,4; 1,1)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	54	C. 2.3.
19,2; 43,5; 57,4 (1,1; 1,1; 0,7)	(Me ₃ Ge)(Me ₂ ClSi)NSiMe ₃	(73)	s. unten
20,7; 44,3; 50,1 (0,3; 0,3; 0,2)	nicht bekannt	-	s. unten

Die Signale bei 20,7 Hz; 44,3 Hz, 50,1 Hz sind einer einzigen Verbindung zuzuordnen, die durch Umgruppierungen am Stickstoffatom entsteht.

Charakterisierung von Trimethylgermyl-dimethylchlorosilyl-trimethylsilyl-amin:



M_r: 298,5 (C₈H₂₄ClNGeSi₂)
 Farblose Flüssigkeit, verunreinigt mit
 wenig (Me₃Si)₂NMe₂SiC(N₂)SiMe₃,

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
CCl ₄	19,0; 44,8; 57,3	3 : 3 : 2
Benzol	19,0; 36,6; 52,9	3 : 3 : 2

Cl-Analyse:	berechnet	gefunden
	11,9%	12,9%

Massenspektrum (70 eV).

m/e	rel. Intensität	Ion	Cl-Muster
284	72	(M-Me) ⁺	1 Cl
264	15	(M-Cl) ⁺	
224	14	(MeGe(ClMeSi) ₂ NSiMe) ⁺	1 Cl
205	11	(Me ₃ SiNGeMe ₃) ⁺	
190	15	(Me ₂ SiNGeMe ₃) ⁺	
181	13	(ClMe ₂ SiNSiMe ₃) ⁺	1 Cl
130	51	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	
117	28	(GeMe ₃) ⁺	
115	25	(Me ₂ SiNSiMe) ⁺	
100	20	(MeSiNSiMe) ⁺	
73	100	(SiMe ₃) ⁺	

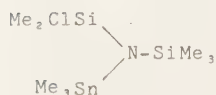
+ Me₃SnCl

Zu 8,4 mmol Me₃Si-Silatriazolin in 40 ml Ether bei -30°C werden 1,7 g (8,4 mmol) Me₃SnCl in Ether gelöst getropft. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,5 (2,5)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	43	C. 2.3.
15,7; 23,2; 30,7 (1,6; 3,3; 1,1)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	57	C. 2.3.
8,5; 36,4; 40,9 (1,2; 1,2; 0,8)	(Me ₃ Sn)(Me ₂ ClSi)NSiMe ₃	(100)	s. unten

Das Lösungsmittel und (Me₃Si)₂CN₂ werden bis 60°C/10 Torr abgezogen und das Produkt bei RT/HV sublimiert.

Charakterisierung von Trimethylstannyl-dimethylchlorosilyl-trimethylsilyl-amin:



M_r: 344,6 (C₈H₂₄ClNSi₂Sn)
 Farblose Flüssigkeit, leicht mit
 (Me₃Si)₂NMe₂SiC(N₂)SiMe₃ verunreinigt

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

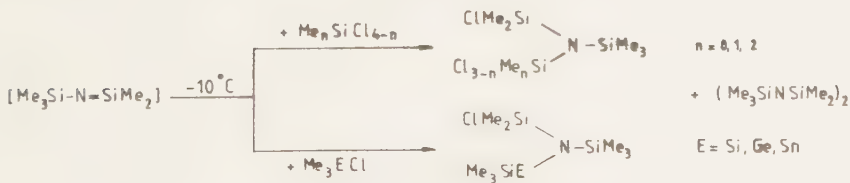
Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
CCl ₄	12,9; 36,0; 40,5	3 : 3 : 2
Benzol	14,7; 29,2; 39,7	3 : 3 : 2

Cl-Analyse:	berechnet	gefunden
	10,3%	11,9%

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion	Cl-Muster
329	23	(M-Me) ⁺	1 Cl
294	3	(M-Me-Cl) ⁺	
220	4	(Me ₂ SiNSnMe ₂) ⁺	
166	21	(ClMeSiNSiMe ₃) ⁺	1 Cl
163	5	(SnMe ₃) ⁺	
130	100	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺	
115	7	(MeSiNSiMe ₂) ⁺	
100	13	(MeSiNSiMe) ⁺	
73	34	(SiMe ₃) ⁺	

Ergebnis:



Das Silaketimin Me₃Si-N=SiMe₂ reagiert mit Chlorsilanen, Me₃GeCl und Me₃SnCl quantitativ unter Einschubung in die Element-Cl-Bindung.

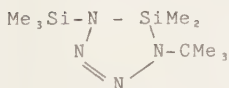
Versuch 3 c: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2$ aus $\text{Me}_3\text{Si-Silatetriazolin}$ mit Me_3CN_3

Zu 4,5 mmol (Me_3Si) -Silatriazolin in 20 ml Ether - hergestellt wie in Versuch 1 beschrieben - bei -40°C werden 0,45 g (4,5 mmol) Me_3CN_3 getropft. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,8 (3,1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	57	C. 2.3.
15,9; 23,1; 31,2 (1,1; 2,3; 1,8)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	43	C. 2.3.
21,1; 31,2; 122,5 (1,5; 1,8; 1,6)	$((\text{Me}_3\text{Si-N})(\text{Me}_3\text{C-N}))$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten

Nach Abziehen des Lösungsmittels und Diazomethans gibt man zum gelblichen zähflüssigen Rückstand 30 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und zieht das Pentan vollständig ab. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Sublimation bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$ ein Gemisch aus ca. 85% $((\text{Me}_3\text{Si-N})(\text{Me}_3\text{C-N}))$ -Silatetrazolin und ca. 15% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$. Durch Umkristallisation des Gemisches in Ether werden 73 mg (0,3 mmol) reines $((\text{Me}_3\text{Si-N})(\text{Me}_3\text{C-N}))$ -Silatetrazolin isoliert.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-tert-butyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 244,49 ($\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_2$)
Farblose Kristalle
Schmp.: 68°C

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
CCl_4	15,6; 23,1; 115,9	3 : 2 : 3
Benzol	22,2; 29,2; 123,3	2 : 3 : 3

Massenspektrum (70 eV):

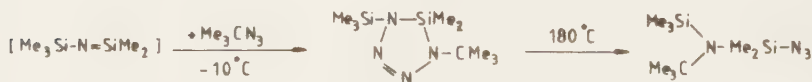
m/e	rel. Intensität	Ion
244	35	M^+
229	21	$(M - Me)^+$
154	100	$(Me(CH_2)_4SiN_6C(CH_2)_4Me)^+$
153	74	$((CH_2)_4SiN_6C(CH_2)_4Me)^+$
152	60	$((CH_2)_4SiN_6C(CH_2)_2)^+$
145	14	$(Me_3SiNSiMe_2)^+$
130	59	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
114	87	$(Me_2CNSiMe_2)^+$
73	66	$(SiMe_3)^+$

Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-tert-butyl-5-sila-
-1,2,3,4-tetrazolin:

In einem NMR-Rohr werden ca. 0,2 mmol $((Me_3Si-N)(Me_3C-N))$ -Silatetra-
zolin in 0,5 ml Benzol 18 Stunden bei 180°C erhitzt. Das 1H -NMR-
Spektrum der Thermolyse zeigt die quantitative Bildung einer Substanz
mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei
11,2 Hz; 13,6 Hz und 85,6 Hz im Verhältnis 3:2:3. Diese Signale
sind der Verbindung $(Me_3Si)(Me_3C)NMe_2SiN_3$ zuzuordnen.

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2140 vs ($\nu_{as} N_3$)

Ergebnis:



Das Silaketimin $Me_3Si-N=SiMe_2$ reagiert mit Me_3CN_3 quantitativ unter
(2+3)-Cycloaddition zum $((Me_3Si-N)(Me_3C-N))$ -Silatetrazolin, das
ab 180°C in das Silylazid $(Me_3Si)(Me_3C)NMe_2SiN_3$ thermolysiert.

Versuch 4: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4,4-tris(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin in einem Ether/EtNMe₂-Gemisch

Zu 0,88 g (2,34 mmol) Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ und 0,31 ml (2,34 mmol) Trimethylsilylazid in 15 ml Ether bei -110°C werden 1,42 ml (2,34 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionsmischung innerhalb zwei Stunden auf -78°C kommen (Niederschlagsbildung), füllt eine Probe bei -40°C (klare Reaktionslösung) in ein gekühltes NMR-Rohr und gibt zu der NMR-Probe bei -78°C 0,1 ml EtNMe₂. Nach einer Stunde bei -10°C nimmt man folgendes ¹H-NMR-Spektrum auf (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether, 5 min bei RT):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,6 (1,9)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	41	C. 2.3.
16,5; 23,4; 31,9 (1,3; 2,7; 0,9)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	59	C. 2.3.
2,1; 22,8 (1,8; 0,7)	(Me ₃ SiNSiMe ₂) ₂	(100)	C. 2.3.

Aus der Restreaktionslösung zieht man das Lösungsmittel bei -40°C im ÖV vollständig ab und gibt zum farblosen Rückstand bei -78°C 20 ml Pentan. Nach dem Absetzen des Niederschlags bei -78°C wird die Pentanlösung in einen gekühlten Kolben abdekantiert. In zwei gekühlte NMR-Röhrchen füllt man jeweils ca. 0,1 mmol Silatriazolin in Pentan, zieht das Pentan bei -40°C ab und gibt zum trockenen Silatriazolin bei -78°C 0,5 ml EtNMe₂ bzw. 0,5 ml EtNⁱPr₂. Die ¹H-NMR-Röhrchen zeigen folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, EtNMe₂ bzw. EtNⁱPr₂, 5 min bei RT):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil EtNMe ₂	%-Anteil EtN ⁱ Pr ₂	Charakterisierung
15,1 (2,1) (2,1)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	55	44	C. 2.3.
15,7; 22,8; 30,6 (0,9; 1,7; 0,5) (1,3; 2,7; 0,9)	(Me ₃ Si) ₂ NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	45	56	C. 2.3.
1,8; 21,4 (0,4; 0,1) (2,1; 0,7)	(Me ₃ SiNSiMe ₂) ₂	(39)	(100)	C. 2.3.
-7,1 (breit)	Me ₃ Si-N=SiMe ₂ x EtNMe ₂	(61)	-	s.unten

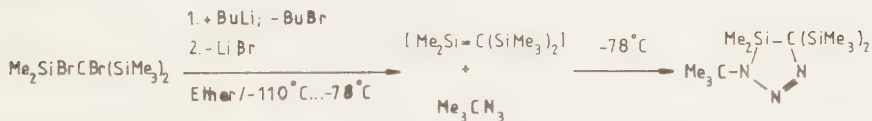
Das Signal bei -7,1 Hz kann der Verbindung Me₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ zugeordnet werden. Me₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ thermolysiert innerhalb einer Stunde bei RT quantitativ zu (Me₃SiNSiMe₂)₂.

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	49,46	10,54	13,31
gef.	46,68	9,98	13,32

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
315	13	M ⁺
272	33	(M-N ₂ -Me) ⁺
230	61	(M-N ₂ -CMe ₃) ⁺
216	11	(Me ₂ SiC(SiMe ₃) ₂) ⁺
201	29	((Me ₂ Si) ₂ CSiMe ₃) ⁺
172	100	(Me ₂ CNSiMeSiMe ₃) ⁺
158	8	(Me ₂ SiCSiMe ₃) ⁺
142	6	(MeCNSiMeSiMe ₃) ⁺
131	43	(Me ₂ SiSiMe ₃) ⁺
114	12	(Me ₂ CNSiMe ₂) ⁺
85	9	(Me ₂ SiCMe) ⁺
73	85	(SiMe ₃) ⁺

Ergebnis:

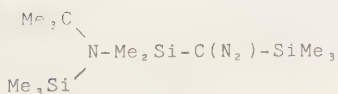


Das Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ reagiert mit tert-Butylazid quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zu einem bei RT stabilen Silatriazolin.

Versuch 6: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-1-tert-butyl-5-sila-1,2,3-triazolin

2,3 mmol Me₃C-Silatriazolin in 5 ml Benzol gelöst werden in einem Bombenrohr 15 Stunden bei 95°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt vollständige Thermolyse des Ausgangsprodukts. Durch Abziehen von Benzol im ÖV wird das Produkt bei 60°C/HV destilliert. Ausbeute: 2,2 mmol (95%).

Charakterisierung von tert-Butyltrimethylsilylamino-dimethylsilyl-trimethylsilyl-diazomethan:



M_r: 315,68 (C₁₃H₃₃N₃Si₃)

Gelbe Flüssigkeit

Sdp.: 60°C/HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

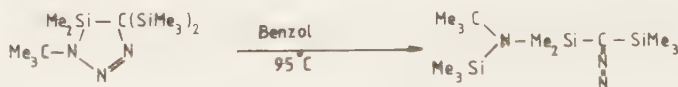
Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	16,0; 28,3; 37,3; 126,7	3 : 3 : 2 : 3
Benzol	11,7; 30,7; 34,6; 119,4	3 : 3 : 2 : 3
CCl ₄	15,1; 25,8; 34,6; 124,0	3 : 3 : 2 : 3

IR-Spektrum (cm⁻¹): 2045 vs (ν_{as} CN₂)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
315	30	M ⁺
300	14	(M-Me) ⁺
272	100	(M-Me-Me ₂) ⁺
230	10	(Me ₃ SiNSiMe ₂ CSiMe ₃) ⁺
218	32	(Me ₃ SiNSiMe ₂ SiMe ₃) ⁺
214	9	(Me ₃ CNSiMe ₂ CSiMe ₃) ⁺
202	27	(Me ₃ C(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
200	12	(Me ₂ SiNSiMe ₂ CSiMe ₂) ⁺
198	21	(Me ₃ CNSiMe ₂ CSi(CH ₂)Me) ⁺
186	28	(Me ₃ C(Me ₂ Si)NSi(CH ₂)Me) ⁺
184	15	(Me ₃ CNSiMeCSiMe ₂) ⁺
172	16	(Me ₃ CNSiMeSiMe ₂) ⁺
143	25	(Me ₂ SiCSiMe ₃) ⁺
130	50	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
114	78	(Me ₂ CNSiMe ₂) ⁺
100	16	(MeSiNSiMe) ⁺
73	95	(SiMe ₃) ⁺

Ergebnis:



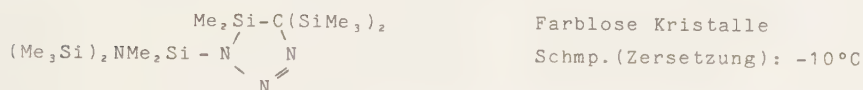
Das Me₃C-Silatriazolin thermolysiert ausschließlich unter Umlagerung, es stellt daher keine Silaketiminquelle dar.

Versuch 7: Darstellung von 5,5-Dimethyl-1-bis(trimethylsilyl)amino-dimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Zu 1,85 g(4,9 mmol) Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ und 1,3 g(4,9 mmol) Bis(trimethylsilyl)amino-dimethyl-azidosilan in 50 ml Ether bei -110°C werden 3 ml(4,9 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung innerhalb zwei Stunden auf -78°C kommen (Niederschlagsbildung), zieht das Lösungsmittel bei -40°C im ÖV vollständig ab und gibt zum farblosen Rückstand bei -78°C 50 ml Pentan.

Nach Absetzen des Niederschlags wird die Pentanlösung bei -78°C mittels einer gekühlten Glasgabel in einen gekühlten Kolben abdekantiert. Aus der eingeeengten Pentanlösung kristallisiert man bei -78°C das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$ um.

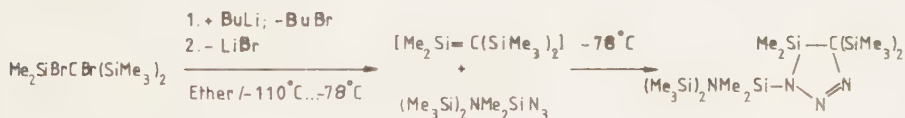
Charakterisierung von 5,5-dimethyl-1-bis(trimethylsilyl)aminodimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin:



^1H -NMR-Spektren (90 MHz) bei -14°C :

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	12,2; 21,9; 33,0; 34,9	6 : 6 : 2 : 2
Toluol	13,0; 23,5; 27,6; 37,1	6 : 2 : 6 : 2

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ quantitativ zu dem thermisch instabilen (2+3)-Cycloaddukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$.

Versuch 8: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-bis(trimethylsilyl)aminodimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

a) Thermolyseverlauf

Zu 7,2 g (19,2 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 5 g (19,1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ in 150 ml Ether bei -110°C werden 11,6 ml (19,2 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der klaren gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,4 (2,5)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	66	C. 2.3.
12,2; 20,0; 25,6; 30,5; 39,3 (0,7; 1,3; 0,7; 0,5; 0,4)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	34	s. unten
16,8; 22,0; 32,2 (0,7; 2,4; 0,8)	$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$	(89)	s. unten
1,9; 22,0 (0,3; verdeckt)	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	(11)	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und von BuBr bei RT im ÖV gibt man zum gelben öligen Rückstand 100 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Aus dem Rohansatz war eine Umkristallisation weder in Pentan noch in Ether möglich. Durch Sublimation gewann man folgende Fraktionen:

1. Fraktion bis 50°C/HV: 93% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und 7% $(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$
2. Fraktion bis 80°C/HV: $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$ verunreinigt zu ca. 15% mit unbekannten Substanzen*
3. Fraktion bis 110°C/HV: 45% $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$, 35% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ und ca. 20% unbekannte Substanzen*

* Das Entstehen neuer Verbindungen beim Sublimieren des Rohansatzes ist auf die Thermolyse von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ zurückzuführen.

Sämtliche Versuche, die Produkte sehr sauber zu isolieren, brachten kein Ergebnis. Die Charakterisierung der neuen Produkte beruht deswegen auf $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen.

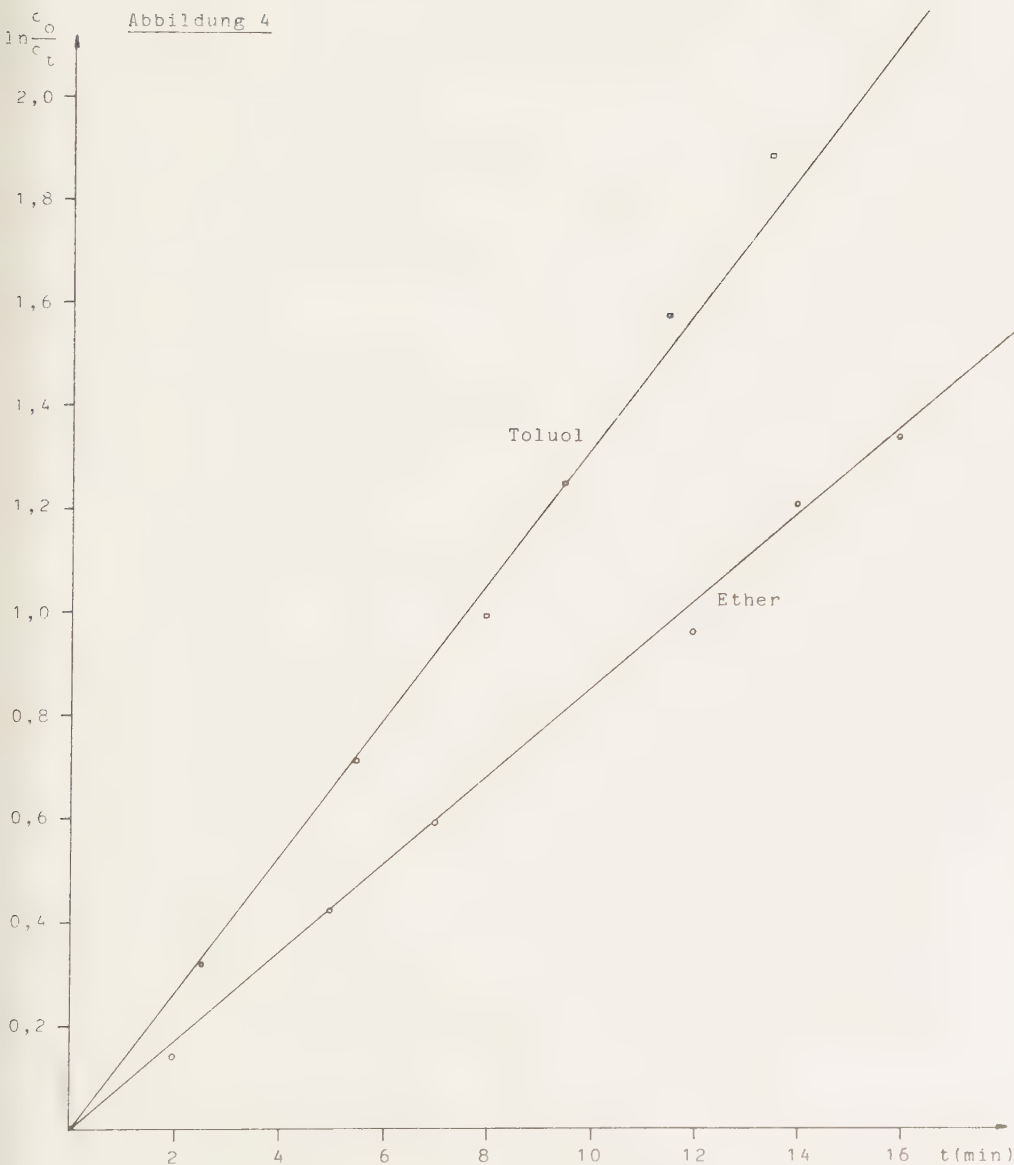
b) Kinetik der Thermolyse

Man stellt eine 0,2-molare Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$ (Versuch 7) in Ether bzw. Toluol bei -78°C in einem NMR-Rohr her.

Kinetische Daten bei -14,5°C (Abb.4)

in Ether		in Toluol	
t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$
2	0,14	2,5	0,32
5	0,42	5,5	0,71
7	0,59	8	0,99
12	0,96	9,5	1,25
14	1,21	11,5	1,57
16	1,34	13,5	1,79

Abbildung 4

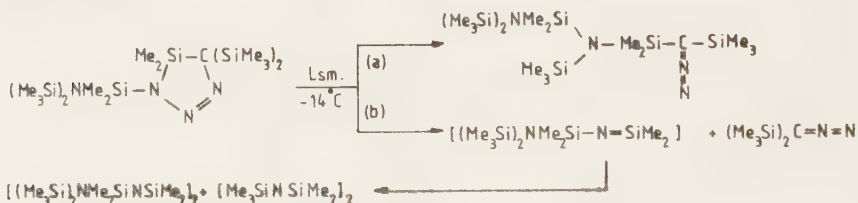


Kinetik der Thermolyse von $(\text{Me}, \text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ -Silatriazolin in Ether bzw. Toluol bei $-14,5^\circ\text{C}$.

Daraus folgt:

Lösungsmittel	$k(\text{sec}^{-1})$	$\tau \ 1/2(\text{min})$
Ether	$0,14 \times 10^{-4}$	8
Toluol	$0,23 \times 10^{-4}$	5

Ergebnis:



Das $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}$ -Silatriazolin thermolysiert oberhalb -14°C in Lösung nach erster Reaktionsordnung unter 66% Spaltung (b) und 34% Umlagerung (a). Das entstandene Silaketimin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ dimerisiert in Ether (THF) zu 89% (35%) $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN SiMe}_2)_2$ unter (2+2)-Cycloaddition und zu 11% (65%) $(\text{Me}_3\text{SiN SiMe}_2)_2$ unter nucleophilem Angriff des Aminostickstoffs auf das ungesättigte Silicium mit gleichzeitiger Wanderung einer Me_3Si -Gruppe.

Versuch 9: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$

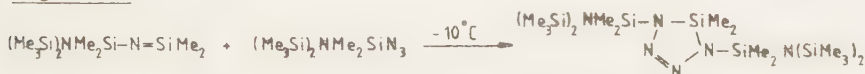
Zu 2,1 g (5,7 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 3 g (11,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ in 50 ml Ether bei -110°C werden 3,6 ml (5,7 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen (ab -78°C Niederschlagsbildung, ab -40°C klare Lösung). Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (3,1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	69	C. 2.3.
12,4; 20,5; 25,6; 30,6; 39,3 (0,7; 1,4; 0,6; 0,4; 0,4)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	31	Vers. 8a
20,5; 30,0; 34,1 (6,2; 2,1; 1,1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten

Nach Abziehen des Lösungsmittels und von BuBr im ÖV gibt man zum gelblichen öligen Rückstand 60 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Zur Isolierung des $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolins

versuchte man, aus Pentan bzw. Ether umzukristallisieren. Der Versuch blieb erfolglos. Um das Produkt möglichst rein zu erhalten, wird das Bis(trimethylsilyl)diazomethan bei RT im HV nach ca. 30 Stunden ganz abgezogen. Der gelbliche zähflüssige Rückstand enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 71% $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin und zu 29% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$. Auch aus diesem Gemisch konnte das Silatetrazolin durch Umkristallisation weder in Pentan noch in Ether gewonnen werden. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$ und $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin wurden $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Ergebnis:

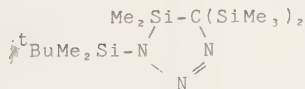


Das Silaketimin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ reagiert mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zum $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin, das jedoch nicht rein isoliert werden konnte.

Versuch 10: Darstellung von 5,5-Dimethyl-1-tert-butyltrimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Zu 2,1 g(5,7 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,9 g(5,7 mmol) tert-Butyl-dimethyl-azidosilan in 50 ml Ether bei -110°C werden 3,5 ml (5,7 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung innerhalb 2 Stunden auf -78°C kommen (Niederschlagsbildung), zieht das Lösungsmittel bei -40°C im ÖV vollständig ab und gibt bei -78°C zum farblosen Rückstand 50 ml Pentan. Nach Absetzen des Niederschlags bei -78°C wird die Pentanlösung mittels einer gekühlten Glasgabel in einen gekühlten Kolben abdekantiert. Man gewinnt durch Umkristallisation bei -78°C aus der eingeeengten Pentanlösung schöne farblose Kristalle des reinen $^t\text{BuMe}_2\text{Si-Silatetrazolins}$.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-tert-butyltrimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin:



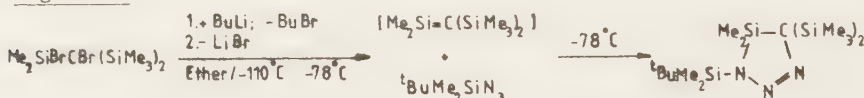
Farblose Kristalle

Schmp. (Zersetzung): 12°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz) bei -14°C:

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	11,0; 20,3; 29,1; 88,2	6 : 2 : 2 : 3
Toluol	10,4; 17,3; 18,5; 91,5	6 : 2 : 2 : 3

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert quantitativ mit ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$, unter (2+3)-Cycloaddition zu bis 12°C stabilem ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Sila-triazolin.

Versuch 11: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-tert-butyldimethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

a) Thermolyseverlauf

Zu 1,8 g (4,7 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,7 g (4,7 mmol) ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ in 50 ml Ether bei -110°C werden 2,9 ml (4,7 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) lässt man die Reaktionsmischung langsam auf RT kommen. Das ¹H-NMR-Spektrum der gelblichen klaren Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,6 (1,0)	$(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$	56*	C. 2.3.
9,4; 28,1; 31,3; 33,1; 85,9 (0,4; 0,3; 0,4; 0,3; 0,4)	$({}^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	44*	s. unten
1,7; 30,4; 79,7 (0,5; 0,3; 0,3)	$({}^t\text{BuMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$	(100)	s. unten

* Die Thermolyse des ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Silatriazolins wurde mehrmals durchgeführt. Der angegebene Wert für %-Anteil ist ein Mittelwert von mehreren ¹H-NMR-Messungen, die wenig von einander abweichen. Die Veränderung des Lösungsmittels (Toluol statt Ether) zog keine Änderung der Produkteverteilung nach sich.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelben klebrigen Rückstand 50 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Man zieht das Pentan und $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis 40°C/ÖV vollständig ab. Aus dem

Rückstand kristallisiert man in Ether 0,6 mmol (22%) (${}^t\text{BuMe}_2\text{SiNSiMe}_2$)₂ und aus der Mutterlauge destilliert man bei 89°C/HV 0,34 mmol (16%) (${}^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$.

b) Kinetik der Thermolyse

In einem NMR-Rohr wird eine 0,2-molare ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Silatriazolinlösung in Ether bzw. Toluol (Versuch 10) bei -78°C hergestellt.

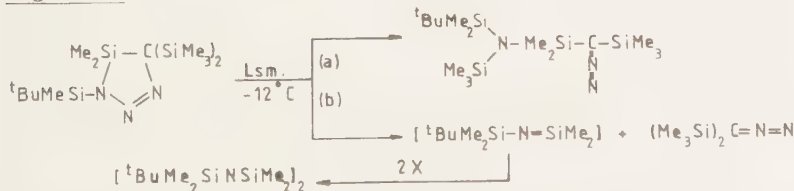
Kinetische Daten bei -14,5°C (Abb.5)

in Ether		in Toluol	
t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$
3	0,01	4	0,1
10	0,33	6	0,12
16	0,47	9	0,3
19	0,54	12	0,48
25	0,71	16	0,6
29	0,78	19	0,68
39	1,08	21	0,69
44	1,11	24	0,78
54	1,5	27	0,85
		31	1,11
		34	1,11
		37	1,18
		40	1,33
		43	1,46
		45	1,43

Daraus folgt:

Lösungsmittel	k(sec ⁻¹)	τ 1/2(min)
Ether	$4,62 \times 10^{-4}$	25
Toluol	$5,5 \times 10^{-4}$	21

Ergebnis:



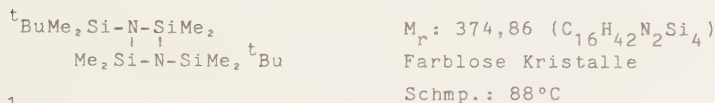
Das ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Silatriazolin thermolysiert oberhalb -10°C in Lösung nach erster Reaktionsordnung unter 44% Umlagerung (a) und 56% Spaltung (b). Das entstandene ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ dimerisiert quantitativ unter (2+2)-Cycloaddition zu (${}^t\text{BuMe}_2\text{SiNSiMe}_2$)₂.

Abbildung 5



Kinetik der Thermolyse von *t*-BuMe₂Si-Silatriazolin in Ether bzw. Toluol bei -14,5°C.

Charakterisierung von 1,3-Bis(tert-butyldimethylsilyl)-2,2,4,4-tetra-
methylcyclodisilazan:



$^1\text{H-NMR-Spektren (90 MHz):}$

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	1,5; 30,7; 79,8	2 : 2 : 3
Benzol	4,1; 32,7; 84,5	2 : 2 : 3

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	51,26	11,29	7,47
gef.	53,16	11,52	7,62

IR-Spektrum (cm^{-1}): 990 s (ν_{as} SiNSi)

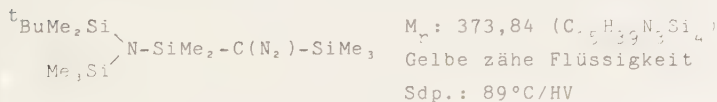
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
317	100	(M- ^tBu) $^+$
275	58	(M- $^t\text{Bu}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) $^+$
245	8	(275-2 x Me) $^+$
187	5	(Me ₂ SiNSiMe ₂ NSiMe) $^+$
130	76	(Me ₂ SiNSiMe ₂) $^+$
100	5	(MeSiNSiMe) $^+$
73	29	(SiMe ₃) $^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
239,0	238,5	317-42 $\rightarrow$ 275	CH ₂ =CH-CH ₃

Charakterisierung von tert-Butyldimethylsilyltrimethylsilylamino-
-dimethylsilyl-trimethylsilyl-diazomethan:



^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	15,8; 24,4; 27,8; 35,4; 85,9	3 : 2 : 3 : 2 : 3
Benzol	9,5; 28,1; 31,2; 33,2; 87,1	3 : 2 : 3 : 2 : 3
CCl_4	15,6; 21,7; 25,4; 32,0; 83,5	3 : 2 : 3 : 2 : 3

Analysen:	% C	% H	% N
	ber. 48,19	10,51	11,24
	gef. 50,85	11,06	11,43

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2050 vs (ν_{as} CN_2)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
330	6	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$
316	56	$(\text{M}-\text{Bu})^+$
288	46	$((\text{Me}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiCSiMe}_3)^+$
258	12	$((\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiCSiMe}_2)^+$
245	28	$((\text{tBuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})\text{NSiMe}_2)^+$
217	28	$((\text{tBuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe})^+$
214	34	$(\text{tBuMe}_2\text{SiNCSiMe}_3)^+$
202	19	$(\text{tBuMe}_2\text{SiNSiMe}_3)^+$
200	39	$(\text{Me}_2\text{SiNMe}_2\text{SiCSiMe}_2)^+$
187	21	$(\text{tBuMe}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
157	10	$(\text{tBuMeSiNSiMe})^+$
130	49	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
116	17	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe})^+$
100	100	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	95	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
166,2	166,5	245-43 $\rightarrow$ 202	SiMe

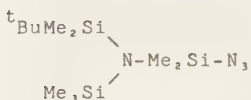
Versuch 12: Umsetzung von $t\text{BuMe}_2\text{Si-N-SiMe}_2$ aus $t\text{BuMe}_2\text{Si-Sila-}$
triazolin mit Me_3SiN_3

Zu 3,70 g (9,83 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1,55 g (9,83 mmol) $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ in 100 ml Ether bei -110°C werden 6,0 ml (9,85 mmol) $n\text{-BuLi}$ in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C zu der klaren Reaktionslösung 2,3 ml (15,0 mmol) Trimethylsilylazid in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen (klare gelbliche Lösung). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,2 (1,8)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	52	C. 2.3.
15,8; 24,9; 28,1; 35,6; 85,9 (0,8; 0,5; 0,8; 0,5; 0,8)	$(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	48	Vers. 11a
19,5; 23,4; 24,9; 86,3 (0,4; 0,3; 0,3; 0,4)	$(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{-Silatriazolin}$	(44)	s. unten
22,7; 25,9; 38,6; 86,3 (0,5; 0,3; 0,3; 0,5)	$(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$	(56)	s. unten

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelben zähflüssigen Rückstand 100 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und zieht Pentan und Bis(trimethylsilyl)diazomethan bei RT im HV ab. Bei der Sublimation bis 60°C gewinnt man ein Gemisch von 7% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, 3,5% $((t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{-Silatetrazolin})$ und 58% $(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$. Eine Isolierung des gewünschten Silatetrazolins aus diesem Gemisch durch Umkristallisation war nicht möglich. Durch folgende Thermolyse konnte aber gezeigt werden, daß es sich um Isomere handelt: Eine Probe von dem Gemisch wird 16 Stunden bei 170°C in Benzol erhitzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Thermolyse zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 15,6 Hz; 19,0 Hz; 24,1 Hz; 81,5 Hz im Verhältnis 2 : 3 : 2 : 3, die der Verbindung $(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ zugeordnet werden können.

Charakterisierung von tert-Butyldimethylsilyltrimethylsilylamino-
-dimethyl-azidosilan:



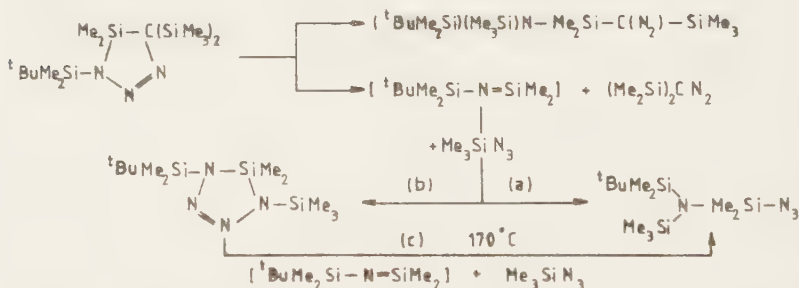
M_r : 302,65 ($\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Si}_3$)
Farblose zähe Flüssigkeit
Sublp.: 60°C/HV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	22,7; 25,9; 38,6; 86,3	3 : 2 : 2 : 3
Benzol	15,6; 19,0; 24,1; 81,5	2 : 3 : 2 : 3

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2142 vs ($\nu_{\text{as}} \text{N}_3$)

Ergebnis:



${}^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ reagiert mit Me_3SiN_3 zu 44% unter (2+3)-Cycloaddition (b) und zu 56% unter Einschlebung (a) in die Si-N-Bindung. Das $({}^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin thermolysiert bei 170°C quantitativ zu $({}^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ über den Weg (c).

Versuch 13: Umsetzung von ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si-N=SiMe}_2$ aus ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si-Sila-}$
 $\text{triazolin mit } {}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$

Zu 1,2 g (3,3 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1,2 g (8,0 mmol) ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ in 30 ml Ether bei -110°C werden 2,0 ml (3,3 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen (bei -78°C Niederschlagsbildung, bei -40°C klare Lösung). Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (3,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	52	C. 2.3.
16,1; 25,1; 28,3; 35,9; 85,7 (1,6; 1,1; 1,6; 1,1; 4,5)	$(^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	48	Vers. 11a
20,5; 26,6; 85,7 (2,0; 1,0; 4,5)	$(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten
18,5; 85,0	$^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	-	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelben klebrigen Rückstand 50 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und zieht Pentan und Bis(trimethylsilyl)diazomethan bei RT im HV ab. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Umkristallisation in Ether das $(^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen. Ausbeute: 1,2 mmol (72%).

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1,4-tert-butyldimethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	20,5; 26,8; 85,7	4 : 2 : 6
Benzol	17,5; 18,3; 89,8	4 : 2 : 6
CCl_4	19,3; 25,1; 84,7	4 : 2 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	48,78	10,53	16,25
gef.	46,84	9,69	16,10

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1110 s ($\nu \text{N-N}$)

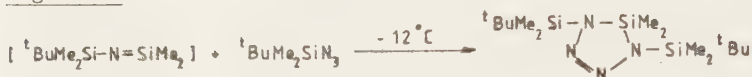
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
344	8	M^+
316	5	$(\text{M-N}_2)^+$
287	10	$(\text{M-}^t\text{Bu})^+$
187	7	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2\text{NSiMe})^+$
130	100	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	13	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	26	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
239,2	239,4	344-57 → 287	^t Bu

Ergebnis:



^tBuMe₂Si-N=SiMe₂ reagiert mit ^tBuMe₂SiN₃ quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zu (^tBuMe₂Si-N)₂-Silatetrazolin.

Versuch 14: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tert-butyldimethylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin

0,58 g (1,7 mmol) des (^tBuMe₂Si-N)₂-Silatetrazolins in 5 ml Benzol werden in einem Bombenrohr 16 Stunden bei 164°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
18,8; 29,3; 84,7 (2,9; 1,4; 4,3)	(^t BuMe ₂ Si) ₂ NSiMe ₂ N ₃	81	s. unten
3,7; 71,5 (0,3; 0,4)	^t BuMe ₂ SiN ₃	19	C. 2.3.
3,4; 31,5; 83,5 (0,3; 0,3; 0,4)	(^t BuMe ₂ SiNSiMe ₂) ₂	(100)	Vers. 11a

Nach Abziehen von Benzol erhält man durch Destillation bei 60°C/HV das leicht mit (^tBuMe₂SiNSiMe₂)₂ verunreinigte Produkt (^tBuMe₂Si)NMe₂SiN₃. Ausbeute: 0,31 mmol (23%).

Charakterisierung von Bis(tert-butyldimethylsilyl)amino-dimethyl-azidosilan:



¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	27,3; 44,4; 93,0	4 : 2 : 6
Benzol	18,8; 29,3; 84,7	4 : 2 : 6
CCl ₄	24,1; 42,7; 86,6	4 : 2 : 6

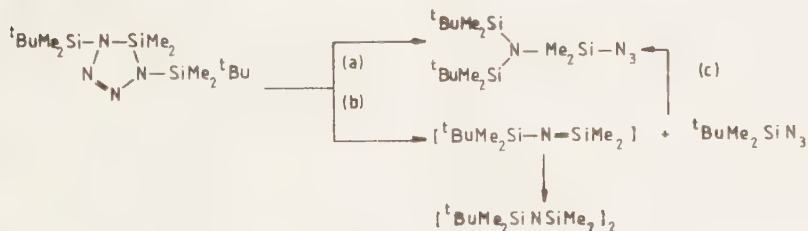
Analysen:	% C	% H	% N
ber.	48,78	10,53	16,25
gef.	48,80	11,45	17,94

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2140 vs ($\nu_{\text{as}} \text{ N}_3$); 1108 w ($\nu \text{ N-N}$)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
344	7	M^+
329	15	$(\text{M}-\text{Me})^+$
287	100	$(\text{M}-\text{tBu})^+$
204	55	$((\text{Me}_2\text{HSi})\text{MeSiNSiMe}_3)^+$
203	33	$((\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NSiMe}_3)^+$
187	52	$(\text{Me}_3\text{CMe}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
130	63	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	67	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	32	$(\text{SiMe}_3)^+$

Ergebnis:



Bei der Thermolyse von $(\text{tBuMe}_2\text{Si}-\text{N})_2\text{-Silatetrazolin}$ entstehen 81% $(\text{tBuMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ und 19% $(\text{tBuMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$. $(\text{tBuMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ bildet sich über den Weg (c) (Einschiebung von $\text{tBuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ in die Si-N-Bindung von $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$).

Versuch 15: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tert-butyldimethylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aceton

a) Thermolyseverlauf

0,16 g (0,5 mmol) des $(\text{tBuMe}_2\text{Si}-\text{N})_2\text{-Silatetrazolins}$ und 0,07 ml (1,0 mmol) Aceton in 0,5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 3 Stunden bei 150°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-3,8; 70,7 (0,7; 1,1)	${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
7,9; 18,0; 79,0 (0,7; 0,7; 1,1)	$(\text{MeCH}_2=\text{C}=\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2{}^t\text{Bu}$	(100)	s. unten

Aus der Reaktionslösung konnte durch Destillation wenig $(\text{MeCH}_2=\text{C}=\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2{}^t\text{Bu}$ gewonnen werden.

b) Kinetik der Thermolyse

0,1 mmol des $({}^t\text{BuMe}_2\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolins und 0,5 mmol Aceton in 0,5 ml Ether bzw. Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 130°C erhitzt.

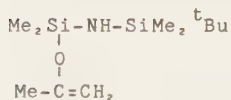
Kinetische Daten bei 130°C (Abb.6)

in Ether		in Benzol	
t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$
15	0,31	15	0,36
30	0,62	30	0,75
45	0,93	45	1,15
60	1,24	60	1,45
75	1,65	75	1,91

Daraus folgt:

Lösungsmittel	k (sec ⁻¹)	τ 1/2 (min)
Ether	$3,45 \times 10^{-4}$	33
Benzol	$4,12 \times 10^{-4}$	28

Charakterisierung von



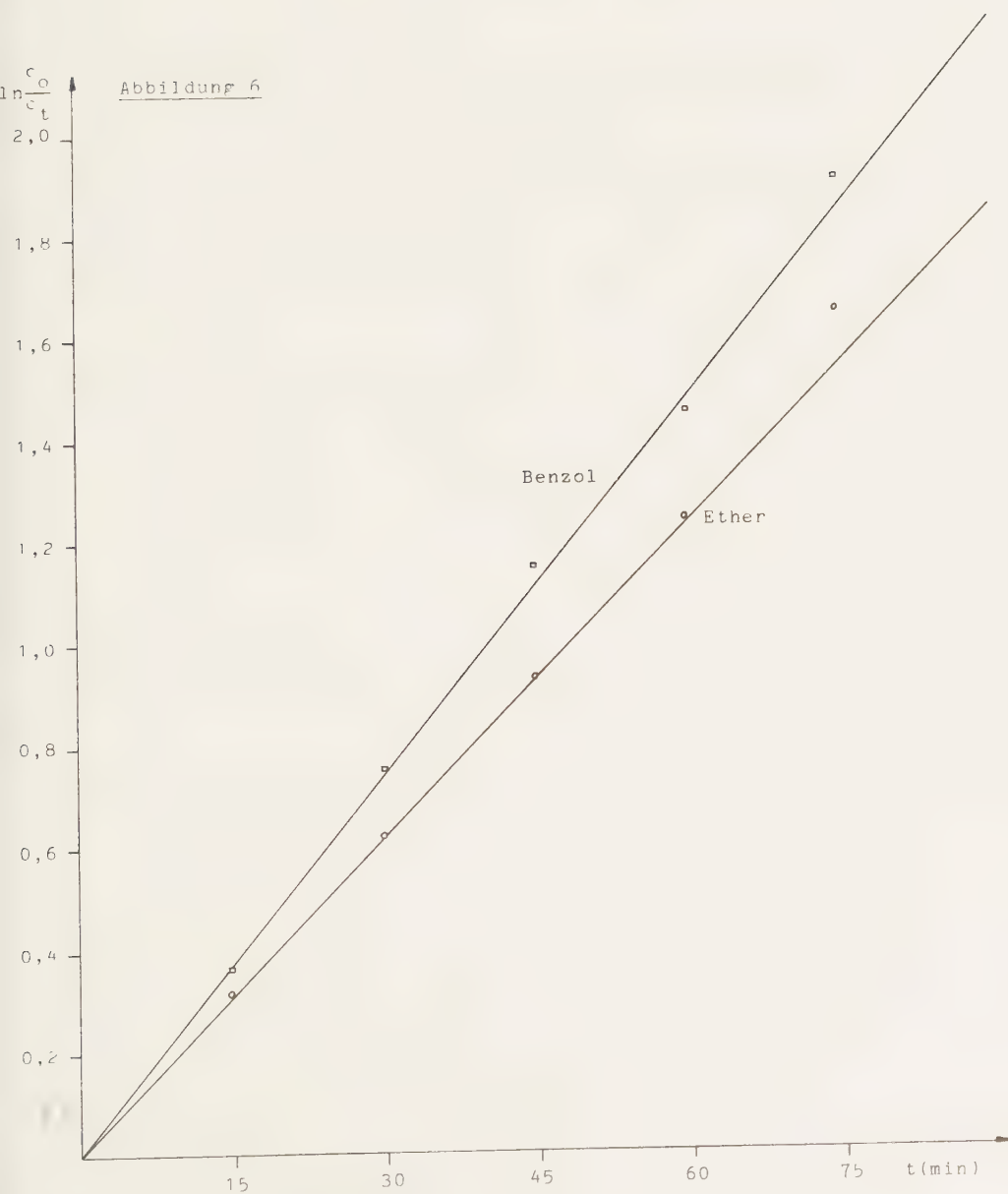
M_r : 245,51 ($\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NOSi}_2$)
 Farblose Flüssigkeit, mit ca. 23% ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ verunreinigt
 Sdp.: 35°C/ÖV

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol:

Chem. Verschiebung: 7,6; 17,4; 78,6; 156,3 und 157,3 (breit); 365,6 und 374,1 (breit)

Zuordnung : Me_2Si ; Me_2Si ; ${}^t\text{Bu}$; C=CMe; C=CH₂

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3380 vw (ν N-H); 1658 s, 1635 s (ν C=C)



Kinetik der Thermolyse von $(^t\text{BuMe,Si-N})_2$ -Silatetrazolin in Ether bzw. Benzol bei 130°C in Gegenwart von Aceton.

Ergebnis:



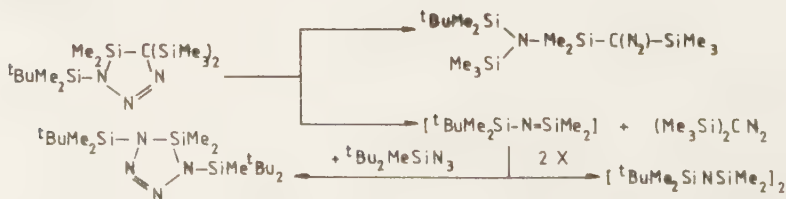
Das bei der Thermolyse von $({}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin entstandene Silaketimin ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ reagiert quantitativ mit Aceton zum En-Reaktionsprodukt $(\text{MeH}_2\text{C}=\text{C}-\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2{}^t\text{Bu}$.

Versuch 16: Umsetzung von ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ aus ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{Silatetrazolin}$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$

Zu 0,8 g (2,1 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,3 g (2,1 mmol) tert-Butyldimethylazidosilan in 20 ml Ether bei -110°C werden 1,3 ml (2,1 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C zu der klaren Reaktionslösung 0,70 g (3,5 mmol) ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (2,5)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	52	C. 2.3.
16,1; 24,9; 28,1; 35,9; 85,7 (1,1; 0,7; 1,8; 0,7; -)	$({}^t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	48	Vers. 11a
21,2; 28,1; 85,7 (0,6; 1,8; -)	$(({}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N})({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}))$ -Silatetrazolin (75)		Vers. 22
1,5; 30,7; 79,8 (0,4; 0,4; -)	$({}^t\text{BuMe}_2\text{SiNSiMe}_2)_2$	(25)	Vers. 11a

Ergebnis:



Das Silaketimin ${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ wird durch ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ zu 75% unter (2+3)-Cycloaddition zum $(({}^t\text{BuMe}_2\text{Si}-\text{N})({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}))$ -Silatetrazolin abgefangen.

Ether/EtNMe₂ bzw. EtNMe₂. Die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether/EtNMe₂ bzw. EtNMe₂, 5 min bei RT):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil Ether/EtNMe ₂	Charakteris. EtNMe ₂
15,4 (3,2) (3,2)	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	56	48 C. 2.3.
16,4; 24,7; 28,1; 35,5 (2,5; 1,7; 3,1; 1,6) Ether/EtNMe ₂ (4,4; 2,3; 3,4; 2,3) EtNMe ₂	(^t BuMe ₂ Si)(Me ₃ Si)NMe ₂ SiC(N ₂)SiMe ₃	44	52 V.11a
1,7; 30,9 (0,4; 0,4)	(^t BuMe ₂ SiNSiMe ₂) ₂	(40)	- V. 11a
-13,2 (breit); 16,4(0,6; 3,1) (1,0; 4,4)	^t BuMe ₂ Si-N=SiMe ₂ x EtNMe ₂	(60)	(100) s.unten

Aus der ^tBuMe₂Si-Silatriazolinlösung in Pentan zieht man das Lösungsmittel bei -40°C ab, gibt zum farblosen Rückstand bei -78°C 5 ml EtNMe₂ (Suspension) und lässt die Reaktionsmischung auf RT kommen. Aus der bei RT gelblichen klaren Lösung fällt nach kurzer Zeit ^tBuMe₂Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ kristallin aus.

Charakterisierung von N-tert-Butyldimethylsilyl-dimethyl-Silaketimin-Ethyldimethylaminat:

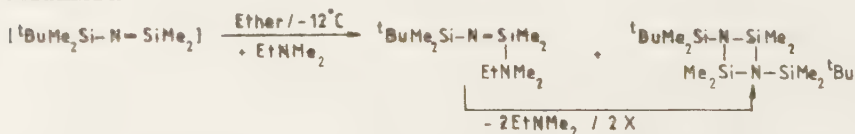
^tBuMe₂Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ M_r: 260,57 (C₁₂H₃₂N₂Si₂)
Farblose Kristalle, luftempfindlich,
in EtNMe₂ schwer löslich

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
EtNMe ₂	-14,6; 15,9; 75,7	2 : 2 : 3

^tBuMe₂Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ ist in EtNMe₂ mehrere Tage bei RT stabil, in Ether bzw. Benzol thermolysiert es bei RT innerhalb 16 Stunden ausschließlich zu (^tBuMe₂SiNSiMe₂)₂.

Ergebnis:

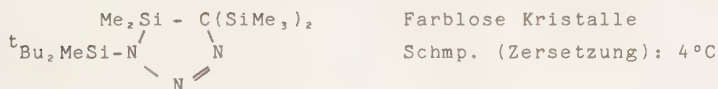


^tBuMe₂Si-N=SiMe₂ bildet mit EtNMe₂ ein bei RT in Ether instabiles, in EtNMe₂ stabiles Addukt, das zu (^tBuMe₂SiNSiMe₂)₂ thermolysiert.

Versuch 19: Darstellung von 5,5-Dimethyl-1-di-tert-butylmethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Zu 1,6 g (4,4 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,9 g (4,4 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 20 ml Ether bei -110°C werden 2,8 ml (4,4 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) zieht man das Lösungsmittel bei -40°C im ÖV vollständig ab und gibt zum farblosen Rückstand bei -78°C 40 ml Pentan. Man lässt den Niederschlag absetzen und dekantiert bei -78°C die Pentanlösung mittels einer gekühlten Glasgabel in einen gekühlten Kolben ab. Aus der eingegangenen Pentanlösung gewinnt man schöne farblose Kristalle des $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Silatriazolins.

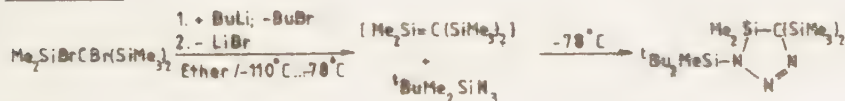
Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-di-tert-butylmethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin:



^1H -NMR-Spektren (90 MHz) bei -14°C :

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, δ TMS	Flächenverhältnis
Ether	12,9; 16,8; 32,0; 93,5	6 : 1 : 2 : zugedeckt
Toluol	13,2; 22,0; 99,4	6 : 3 : 6

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ unter (2+3)-Cycloaddition quantitativ zum $^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Silatriazolin.

Versuch 20: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-di-tert-butylmethylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

a) Thermolyseverlauf

Zu 1,1 g (3,0 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,6 g (3,0 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 15 ml Ether bei -110°C werden 1,8 ml (3,0 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung)

lässt man die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen klaren Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,9 (4,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
7,8; 42,4; 91,0 (0,7; 1,3; 4,0)	$(^t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$	(100)	s. unten

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelblichen klebrigen Rückstand 15 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und zieht Pentan und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bei $40^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ ab. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Umkristallisation in Ether 1,74 mmol (58%) $(^t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$.

b) Kinetik der Thermolyse

In einem NMR-Rohr stellt man bei -78°C eine 0,2-molare Lösung von $^t\text{BuMe}_2\text{Si-Silatriazolin}$ (Versuch 19) in Ether bzw. Toluol her.

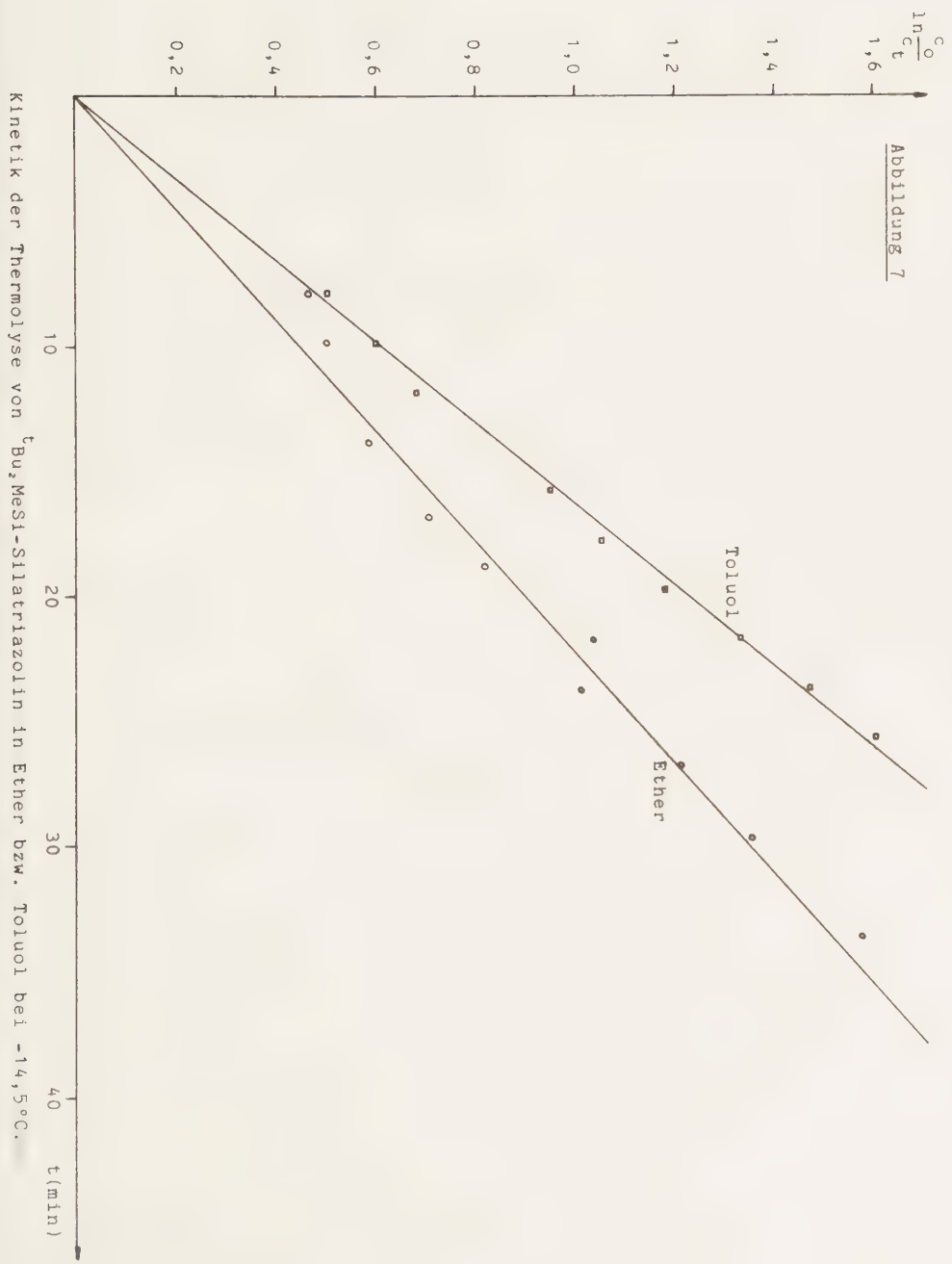
Kinetische Daten bei $-14,5^\circ\text{C}$ (Abb.7)

in Ether		in Toluol	
t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$
8	0,46	8	0,50
10	0,50	10	0,60
14	0,58	12	0,68
17	0,70	16	0,95
19	0,81	18	1,05
22	1,03	20	1,18
24	1,01	22	1,32
27	1,21	24	1,47
30	1,35	26	1,60
34	1,57		

Daraus folgt:

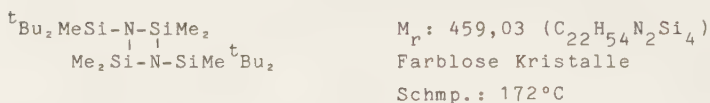
Lösungsmittel	$k(\text{sec}^{-1})$	$\tau_{1/2} \text{ (min)}$
Ether	$7,22 \times 10^{-4}$	16
Toluol	$9,63 \times 10^{-4}$	12

Abbildung 7



Kinetik der Thermolyse von $t\text{-Bu, MeSi-Silatrilazol}$ in Ether bzw. Toluol bei $-14,5^\circ\text{C}$.

Charakterisierung von 1,3-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan:



^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	8,5; 42,9; 94,0	1 : 2 : 6
Benzol	6,1; 44,2; 93,7	1 : 2 : 6
CCl_4	3,7; 38,6; 87,9	1 : 2 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	57,56	11,86	6,10
gef.	60,92	12,12	6,30

IR-Spektrum (cm^{-1}): 986 s (ν_{as} SiNSi)

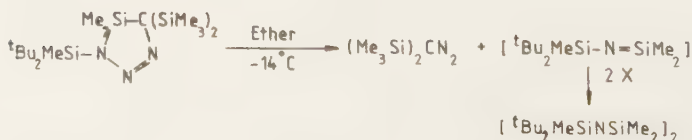
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
401	61	$(\text{M}-{}^t\text{Bu})^+$
359	6	$(\text{M}-{}^t\text{Bu}-\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3)^+$
317	26	$(\text{M}-{}^t\text{Bu}-2 \times \text{H}_2\text{S}=\text{CHCH}_3)^+$
275	41	$(\text{M}-{}^t\text{Bu}-3 \times \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3)^+$
172	39	$({}^t\text{BiMeSiNSiMe}_2)^+$
130	100	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
73	24	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
251	250,6	$401-2 \times 42 \longrightarrow 317$	$2 \times \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
239	238,5	$317-42 \longrightarrow 275$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Ergebnis:



Das ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ -Silatriazolin thermolysiert in Lösung nach erster Reaktionsordnung unter 100% Spaltung zu $({}^t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$ und Bis(trimethylsilyldiazomethan).

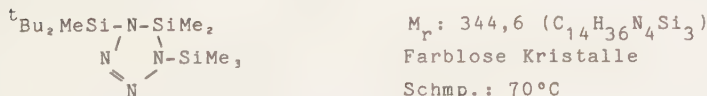
Versuch 21: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ aus $t\text{Bu}_2\text{MeSi-Silatetriazolin}$ mit Me_3SiN_3

Zu 3,8 g (10,2 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_2)_2$ und 2,0 g (10,2 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 75 ml Ether bei -110°C werden 6,2 ml (10,2 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C zur klaren Reaktionslösung 1,5 ml (11,4 mmol) Me_3SiN_3 in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der klaren gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (4,7)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
15,1; 23,4; 26,3 (4,1; 2,1; 1,4)	$((\text{Me}_3\text{Si-N})(t\text{Bu}_2\text{MeSi-N))\text{-Silatetrazolin}$ (100)		s. unten
21,2	Me_3SiN_3	-	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelblichen Rückstand 100 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Aus der eingeeengten Pentanlösung kristallisierte man 8,0 mmol (78%) reines $((\text{Me}_3\text{Si-N})(t\text{Bu}_2\text{Si-N))\text{-Silatetrazolin}$.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-di-tert-butylmethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	15,1; 23,7; 26,8; zugedeckt	1 : 3 : 2
Benzol	3,2; 17,8; 22,2; 98,1	1 : 2 : 3 : 6
CCl_4	11,0; 24,1; 24,5; 92,5	1 : 3 : 2 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	48,78	10,53	16,25
gef.	48,12	10,23	16,36

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1103 s ($\nu\text{ N-N}$)

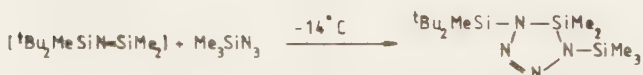
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
244	11	M ⁺
287	18	(M - ^t Bu) ⁺
187	5	(Me ₂ SiNSiMe ₂ NSiMe) ⁺
172	100	(^t BuMeSiNSiMe) ⁺
157	3	(^t Bu ₂ SiMe) ⁺
130	40	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	5	(Me ₂ SiSiMe ₂) ⁺
100	14	(MeSiNSiMe) ⁺ oder (MeSiCMe) ⁺
73	26	(SiMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
239,2	239,4	344-57 → 287	^t Bu

Ergebnis:



^tBu₂Si-N-SiMe₂ reagiert mit Me₃SiN₃ ausschließlich unter (2+3)-Cycloaddition zum ((Me₂Si-N)(^tBu₂MeSi-N))-Silatetrazolin.

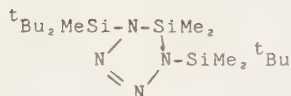
Versuch 22: Umsetzung von ^tBu₂MeSi-N-SiMe₂ aus ^tBu₂MeSi-Sila-
triazolin mit ^tBuMe₂SiN₃

Zu 2,3 g(6,3 mmol) Me₂SiBrCBr(SiMe₂)₂ und 1,2 g(6,3 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 50 ml Ether bei -110°C werden 3,8 ml (6,3 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C zur klaren farblosen Reaktionslösung 1,4 g(8,7 mmol) tert-Butyldimethylazidosilan in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das ¹H-NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,9 (3,9)	(Me ₂ Si) ₂ CN ₂	100	C. 2.3.
21,0; 27,6; 85,7 (1,1; 1,1; 1,7)	((^t Bu ₂ MeSi-N)(^t BuMe ₂ Si-N))-Silatetrazolin	(100)	s. unten
18,3	^t BuMe ₂ SiN ₃	-	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelblichen Rückstand 50 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Man gewinnt durch Umkristallisation in Pentan 4,5 mmol (72%) sehr reines ((^tBu₂MeSi-N)(^tBuMe₂Si-N))-Silatetrazolin.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-tert-butyldimethylsilyl-4-di-tert-butyldimethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 386,81 ($C_{17}H_{42}N_4Si_3$)
 Farblose tafelförmige Kristalle
 Schmp.: 106°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	15,8; 21,2; 27,8; 85,9; zugedeckt	1 : 2 : 2 : 3
Benzol	3,6; 18,0; 20,0; 89,8; 97,9	1 : 2 : 2 : 3 : 6
CCl ₄	11,2; 19,8; 25,1; 84,2; 92,5	1 : 2 : 2 : 3 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	52,79	10,94	14,48
gef.	52,17	10,64	14,81

IR-Spektrum (cm⁻¹): 1105 s (ν N-N)

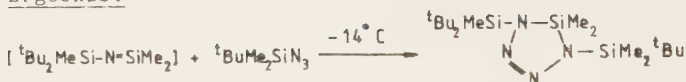
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
386	10	M ⁺
329	13	(M- ^t Bu) ⁺
187	6	(Me ₂ SiNSiMe ₂ NSiMe) ⁺
172	100	(^t BuMeSiNSiMe ₂) ⁺
130	62	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	6	(Me ₂ SiSiMe ₂) ⁺
100	18	(MeSiNSiMe) ⁺
73	38	(SiMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
280,2	280,4	386-57 → 329	CMe ₃ ,

Ergebnis:



${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2$ reagiert mit ${}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ unter (2+3)-Cycloaddition quantitativ zum $(({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})({}^t\text{BuMe}_2\text{Si-N}))$ -Silatetrazolin.

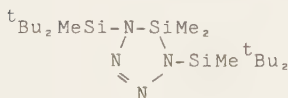
Versuch 23: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2$ aus ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-Sila-}$ triazolin mit ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$

Zu 2,1 g (5,6 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 2,6 g (13,2 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 50 ml Ether bei -110°C werden 3,4 ml (5,6 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) lässt man die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der klaren gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
14,9 (3,6)	$(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
15,8; 28,6 (1,2; 1,2)	$({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten
19,5	${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	-	C. 2.4.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelblichen Rückstand 50 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Man gewinnt durch Umkristallisation in Pentan 5,1 mmol (90%) $({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(di-tert-butylmethylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 428,89 ($\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_3$)
 Farblose Kristalle
 Schmp.: 162°C

${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	16,3; 29,0; 94,5	1 : 1 : 6
Benzol	4,6; 21,2; 97,4	1 : 1 : 6
CCl_4	11,5; 25,1; 92,3	1 : 1 : 6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	56,01	11,20	13,06
gef.	54,12	11,33	13,40

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1108 s (v N-N)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
428	11	M^+
371	10	$(\text{M} - \text{tBu})^+$
172	100	$(\text{tBuMeSiNSiMe}_2)^+$
130	39	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
116	4	$(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2)^+$
100	13	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	35	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
321,8	321,6	428-57 $\longrightarrow$ 371	Me_3C

Ergebnis:



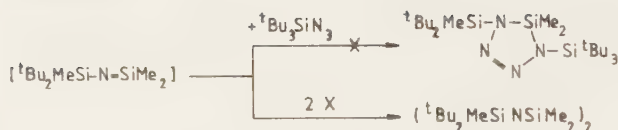
$\text{tBu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ reagiert mit $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ unter (2+3)-Cycloaddition quantitativ zum $(\text{tBu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin.

Versuch 24: Umsetzung von $\text{tBu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ aus $\text{tBu}_2\text{MeSi-Sila-triazolin}$ mit tBu_3SiN_3

Zu 0,4 g (1,1 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,2 g (1,1 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 10 ml Ether bei -110°C werden 0,7 ml (1,1 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C 0,3 g (1,2 mmol) tBu_3SiN_3 in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der klaren gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (4,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
8,3; 42,7; 91,3 (0,6; 1,3; 3,9)	$(\text{tBu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$	(100)	Vers. 20

Ergebnis:



${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2$ kann bei -14°C durch ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ nicht abgefangen werden.

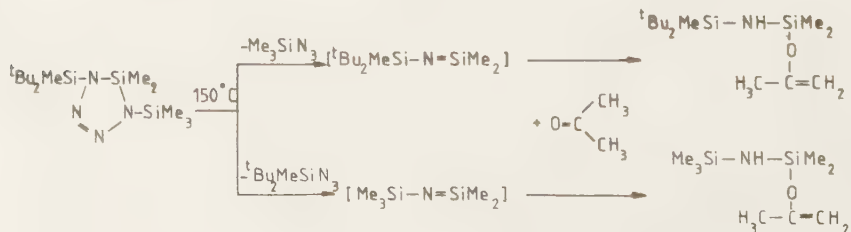
Versuch 25: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-di-tert-butylmethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aceton

0,09 g (0,2 mmol) (${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N}(\text{Me}_3\text{Si-N})$)-Silatetrazolin und 0,03 ml (0,3 mmol) Aceton in 0,6 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 Stunden bei 150°C erhitzt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-4,3 (0,6)	Me_3SiN_3	77	C. 2.3.
10,4; 21,7; 89,1 (0,2; 0,4; 1,2)	$(\text{MeCH}_2=\text{C-O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}^t\text{Bu}_2$	(100)	Vers. 32a
0,8; 81,2 (0,06; 0,4)	${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	23	C. 2.4.3
-0,9; 17,5 (0,1; 0,2)	nicht bekannt*	-	-

* Die Signale bei -0,9 Hz und 17,5 Hz können der Verbindung $(\text{MeCH}_2=\text{C-O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_3$ zugeordnet werden.

Ergebnis:



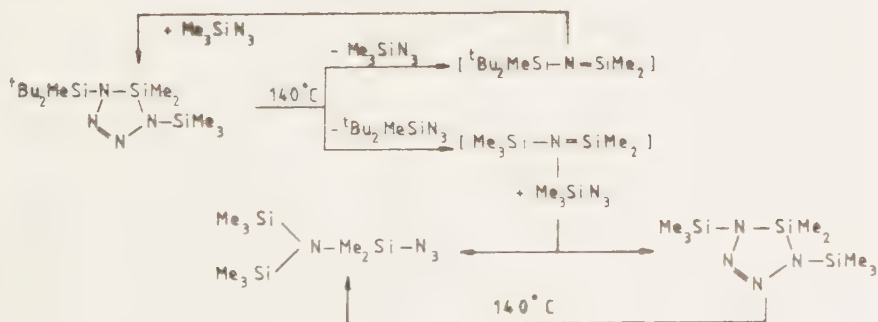
Bei der Thermolyse von $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))$ -Silatetrazolin entstehen zu 77% $^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2$ und zu 23% $\text{Me}_3\text{Si-N-SiMe}_2$. Beide Silaketimine reagieren quantitativ mit Aceton unter En-Reaktion.

Versuch 26: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-di-tert-butylmethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Trimethylsilylazid

0,1 g (0,3 mmol) $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))$ -Silatetrazolin und 0,2 ml (1,5 mmol) Trimethylsilylazid in 0,8 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 8 Stunden bei 140°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
2,8; 82,7 (0,5; 3,0)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	100	C. 2.4.3
16,6; 20,1 (2,9; 1,0)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$	(100)	C. 2.3.
-2,4	Me_3SiN_3	-	C. 2.3.

Ergebnis:



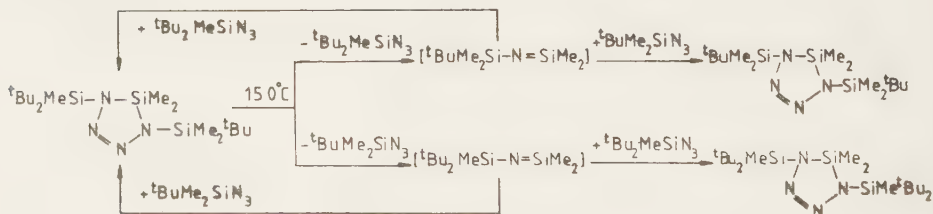
Das $((^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(\text{Me}_3\text{Si-N}))$ -Silatetrazolin thermolysiert in Gegenwart von Me_3SiN_3 über das $(\text{Me}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin quantitativ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Me}_2\text{Si-N}_3$ (vgl. Versuch 3).

Versuch 27: Thermolyse von 5,5,-Dimethyl-1-tert-butyldimethylsilyl-
-4-di-tert-butylmethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin

0,1 g (0,4 mmol) ((^tBu₂MeSi-N)(^tBuMe₂Si-N))-Silatetrazolin in 0,8 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 6 Stunden bei 150°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
4,6; 21,4; 97,9 (0,5; 0,5; 3,0)	(^t Bu ₂ MeSi-N) ₂ -Silatetrazolin	50	Vers. 23
17,3; 18,0; 89,3 (1,0; 0,5; 1,5)	(^t BuMe ₂ Si-N) ₂ -Silatetrazolin	50	Vers. 13

Ergebnis:



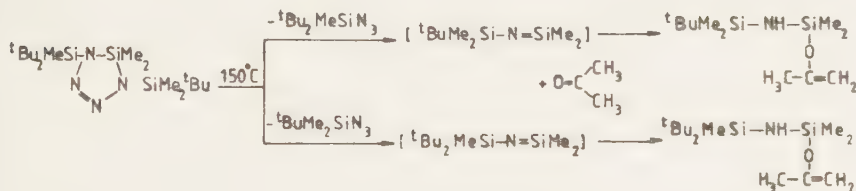
Das ((^tBu₂MeSi-N)(^tBuMe₂Si-N))-Silatetrazolin thermolysiert quantitativ zu stabileren (^tBu₂MeSi-N)₂- und (^tBuMe₂Si-N)₂-Silatetrazolinen.

Versuch 28: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-tert-butyldimethylsilyl-
-4-di-tert-butylmethylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin
in Gegenwart von Aceton

0,07 g (0,18 mmol) ((^tBu₂MeSi-N)(^tBuMe₂Si-N))-Silatetrazolin und 0,03 ml (0,3 mmol) Aceton in 0,5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 Stunden bei 150°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-3,2; 71,8 (0,5; 0,75)	$t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$	51	C. 2.3.
1,2; 81,6 (0,25; 1,53)	$t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	49	C. 2.4.3.
8,8; 18,8; 79,9 (0,49; 0,49; 0,74)	$(\text{MeCH}_2=\text{C}=\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2$	(100)	Vers. 15
10,2; 21,4; 88,9 (0,26; 0,52; 1,58)	$(\text{MeCH}_2=\text{C}=\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2$	(100)	Vers. 32a

Ergebnis:



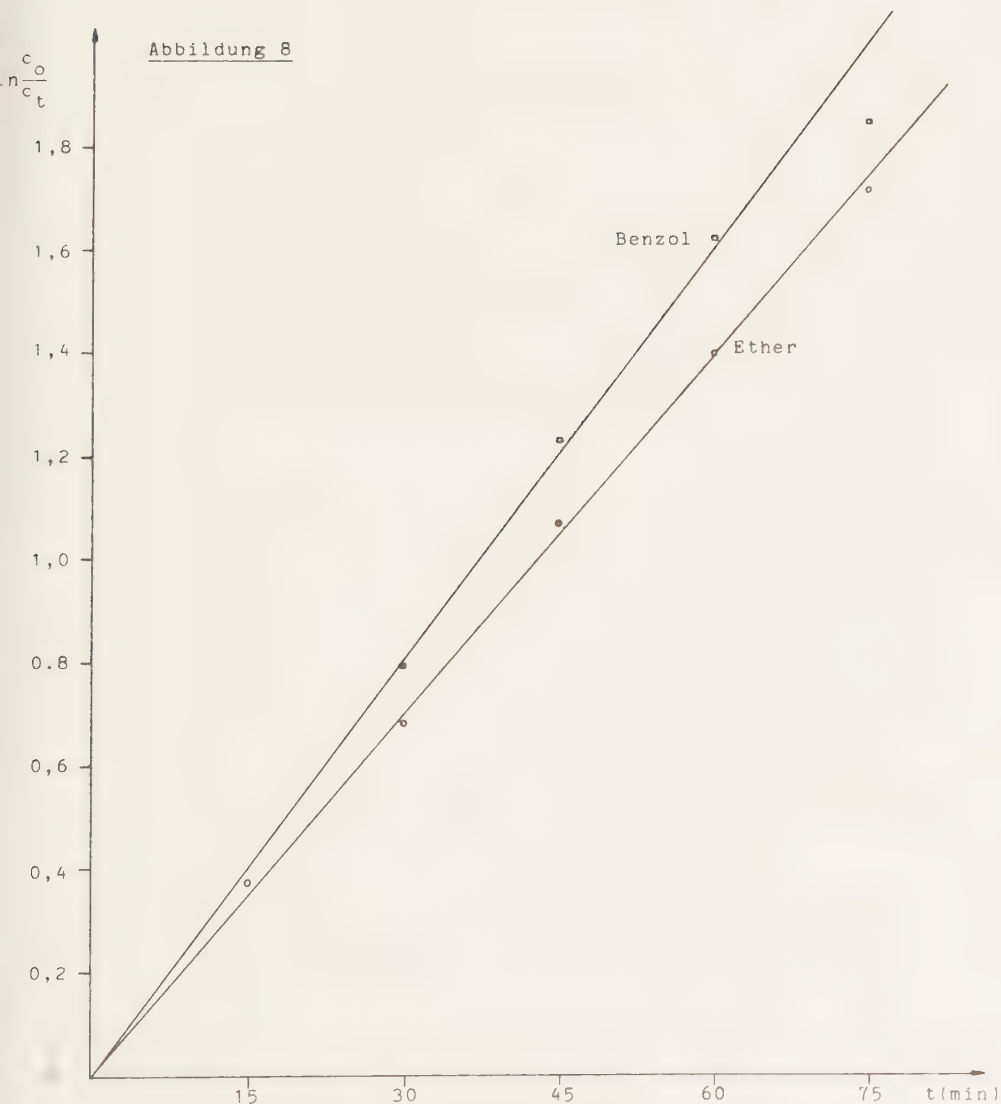
Bei der Thermolyse des $((t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})(t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})$ -Silatetrazolins entstehen die Silaketimine $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2$ und $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ im Verhältnis 1 : 1.

Versuch 29: Thermolyse von 5,5,-Dimethyl-1,4-bis(di-tert-butylmethylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin

0,04 g (0,09 mmol) $(t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 100 Stunden bei 210°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

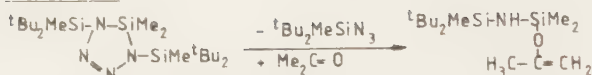
chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,73; 80,5 (0,5; 2,9)	$t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	93	C. 2.4.3.
7,1; 44,9; 94,5 (0,3; 0,7; 2,0)	$(t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$	(69)	Vers. 20
9,0; 34,1; 93,7; 90,4 (breit; 0,5; 0,3)	nicht bekannt*	(31)	-
4,1; 23,1; 98,6 (breit; 0,4)	$(t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin	7	Vers. 23

* Es handelt sich vermutlich um Polymerisationsprodukte von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$.



Kinetik der Thermolyse von $(^t\text{Bu, MeSi-N})_4\text{Silatetrazolin}$ in Ether bzw. Benzol bei 130°C in Gegenwart von Aceton

Ergebnis:



Das (${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N}$)₂-Silatetrazolin thermolysiert in Gegenwart von Aceton nach erster Reaktionsordnung zu ($\text{MeH}_2\text{C=C-O}$) $\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}{}^t\text{Bu}_2$.

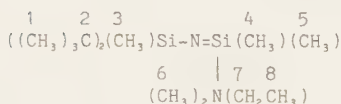
Versuch 31: Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$

Zu 1,5 g (4,1 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,8 g (4,1 mmol) Di-tert-butylmethylazidosilan in 20 ml Ether bei -110°C werden 2,5 ml (4,1 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) tropft man bei -40°C zu der klaren Reaktionslösung 0,9 ml (8,2 mmol) Me_2EtN in 5 ml Ether und lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen. Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,3 (3,5)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
-17,9; 17,3; 82,7 (0,8; 1,7; 3,4)	${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	(100)	s. unten

Man zieht das Lösungsmittel im ÖV ab, gibt zu dem schwach gelblichen Rückstand 25 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Aus der Pentanlösung gewinnt man durch Umkristallisation 3,6 mmol (88%) ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$.

Charakterisierung von N-Di-tert-butylmethylsilyl-dimethyl-sila-ketimin-Ethyl-dimethylaminat:



M_r : 302,67 ($\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Si}_2$)
 Farblose Kristalle, luftempfindlich
 in Pentan schwerlöslich

${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel chem. Verschiebung in Hz, iTMS

Ether -17,4 ; 17,5 ; 82,7 ; 235,2 ;

C_6D_6 14,9 ; 6,4 ; 114,8 ; 165,2 ; 34,7; 42,3; 49,3; 212,2; 219,8; 227,3; 234,8

Zuordnung: SiMe ; SiMe₂ ; Si^tBu₂ ; NMe₂ ; N-CH₂-CH₃ ; N-CH₂-CH₃

^{13}C -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm; C_6D_6):

chem. Verschiebung: 30,0 ; 21,94 ; -2,67 ; 1,62 ; 6,82 ; 41,51 ; 51,23

Zuordnung : C-1 ; C-2 ; C-3 ; C-4/5 ; C-8 ; C-6 ; C-7

Ergebnis:



Das Silaketimin $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ bildet mit EtNMe_2 ein bei RT stabiles Addukt.

Versuch 32 a: Thermolyse von N-Di-tert-butyldimethylsilyl-dimethyl-silaketimin-Ethyldimethylaminat

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr wird $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \cdot \text{EtNMe}_2$ in Ether bzw. Benzol bei RT gelassen. Nach 20 Tagen bei RT nimmt man folgendes ^1H -NMR-Spektrum auf (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS):

	chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
Ether	193,0 (1,1)		47	
Benzol	186,2 (0,8)	EtNMe_2	52	C. 2.3.
Ether	8,6; 43,1; 91,7 (0,5; 1,1; 3,2)		(100)	
Benzol	4,7; 42,3; 92,1 (0,4; 0,8; 2,4)	$(\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$	(100)	Vers. 20
Ether	-17,7; 17,3; 82,7; 235,1 (0,6; 1,2; 3,7; 1,2)		53	
Benzol	6,1; 14,2; 114,3; 165,6 (0,75; 0,35; 2,2; 0,75)	$\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \cdot \text{EtNMe}_2$	48	Vers. 31

Ergebnis:



$\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \cdot \text{EtNMe}_2$ thermolysiert bei RT mit einer Halbwertszeit von ca. 20 Tagen zu $(\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSiNSiMe}_2)_2$ und EtNMe_2 .

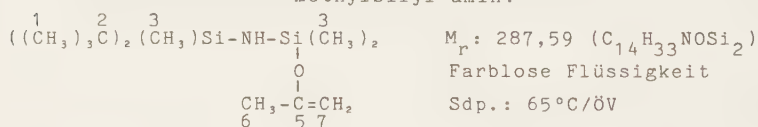
Versuch 32 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ mit Aceton

Zu 0,44 g (1,4 mmol) $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N=SiMe}_2$ in 2 ml Benzol werden 0,2 ml (3 mmol) Aceton gegeben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
185,5 (0,4)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
7,8; 19,1; 86,9 (0,2; 0,4; 1,2)	$(\text{MeCH}_2=\text{C}=\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2^t\text{Bu}_2$	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol, EtNMe_2 und Aceton ab und destilliert das Produkt bei $65^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. Ausbeute: 79% (1,1 mmol).

Charakterisierung von Di-tert-butylmethylsilyl-(2-propenoxy)di-methylsilyl-amin:



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS				
Benzol	7,5	; 18,9	; 86,9	; 154,8 und 155,3 (br); 364,8 u. 373,6 (br)	
CDCl_3	4,7	; 17,1	; 83,8	; 156,8 und 157,7 (br); 361,6 (br)	
Zuordnung	: SiMe	; SiMe ₂	; Si ^t Bu ₃	; MeC(O)=C	; CH ₂ =C
Analysen:	% C	% H	% N		
ber.	58,47	11,56	4,87		
gef.	58,59	11,30	5,09		

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem. Verschiebung: -7,28 ; 1,11 ; 20,19 ; 22,93 ; 28,0 ; 90,91 ; 155,72
 Zuordnung : C-3 ; C-4 ; C-2 ; C-6 ; C-1 ; C-7 ; C-5

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3375 vw (v N-H); 1657 s, 1635 s (v C=C)

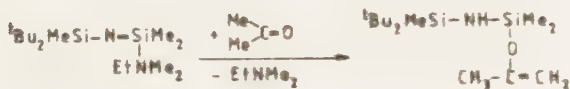
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
230	100	(M- ^t Bu) ⁺
190	5	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ OH) ⁺
172	21	(Me ₂ SiNSiMe ₂ OCCH ₃) ⁺
148	17	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ OH) ⁺
132	21	(Me ₂ SiNHSiMeO) ⁺
130	14	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
118	6	(MeSiNHSiMeOH) ⁺
116	7	(MeSiNSiMeO) ⁺
115	5	(Me ₂ SiNSiMe) ⁺
100	5	(MeSiNSiMe) ⁺
74	10	(SiMe ₂ O) ⁺
73	6	(SiMe ₃) ⁺
57	5	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
156,9	157,0	230-40 → 190	CH ₃ -C=CH ₂
128,8	128,6	230-58 → 172	CH ₃ -CH=CH ₂ und CH ₄

Ergebnis:

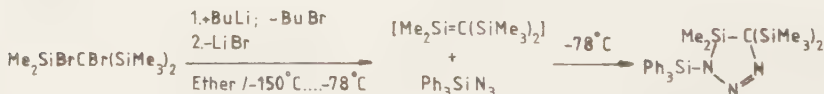


^tBu₂MeSi-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT mit Aceton quantitativ zu ^tBu₂MeSi-NH-SiMe₂ (O-C=CH₂Me).

Versuch 33: Darstellung von 5,5-Dimethyl-1-triphenylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

Zu 0,4 g (1,2 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,3 g (1,2 mmol) Triphenylsilylazid in 15 ml Ether bei -110°C werden 0,7 ml (1,2 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung innerhalb einer Stunde auf -78°C kommen (Niederschlagsbildung), zieht das Lösungsmittel bei -78°C im HV vollständig ab und gibt zum farblosen Rückstand bei -100°C 25 ml Pentan. Nach Absetzen des Niederschlags dekantiert man bei -78°C die Pentanlösung mittels einer gekühlten Glasgabel in einen gekühlten Kolben ab. Beim Einengen der Pentanlösung bei -78°C fallen schöne Kristalle aus, bei denen es sich wohl um das (Ph_3Si) -Silatriazolin handelt - laut Thermolyseprodukten. Das ^1H -NMR-Spektrum der Kristalle zeigt Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether, bei -65°C) bei -9,8 Hz und 15,7 Hz im Verhältnis 1 : 3.

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert bei -78°C mit Ph_3SiN_3 unter (2+3)-Cycloaddition quantitativ zum instabilen Ph_3Si -Silatriazolin.

Versuch 34: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-triphenylsilyl-4,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3-triazolin

a) Thermolyseverlauf

Zu 3,7 g (9,8 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 2,9 g (9,8 mmol) Triphenylsilylazid in 100 ml Ether bei -110°C werden 5,9 ml (9,8 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf RT kommen (bei -78°C Niederschlagsbildung). Das ^1H -NMR-Spektrum der klaren gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,3 (4,2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	29	C. 2.3.
4,5; 10,5; 14,1 (1,5; 1,4; 1,0)	$(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	71	s. unten
6,4 (breit); 19,0 (breit)	nicht bekannt*	-	-

* Diese Signale sind polymeren Thermolyseprodukten des entstandenen Silaketimins $\text{Ph}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ zuzuordnen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV gibt man zum gelblichen Rückstand 25 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Aus der Pentanlösung gewinnt man durch Umkristallisation das Isomerisierungsprodukt $(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$.

b) Kinetik der Thermolyse

In einem NMR-Rohr wird bei -100°C eine 0,2-molare Lösung von (Ph_3Si) -Silatriazolin in Ether (Versuch 33) hergestellt.

Kinetische Daten bei -65°C in Ether (Abb.9)

t(min)	$\ln \frac{c_o}{c_t}$
4	0,19
6	0,23
12	0,51
15	0,55
20	0,82
23	0,93
27	1,09
30	1,23
33	1,35
37	1,37

Daraus folgt: $k = 6,79 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ und $\tau_{1/2} = 17 \text{ min.}$

Charakterisierung von Triphenylsilyltrimethylsilylaminodimethylsilyl-trimethylsilyl-diazomethan:

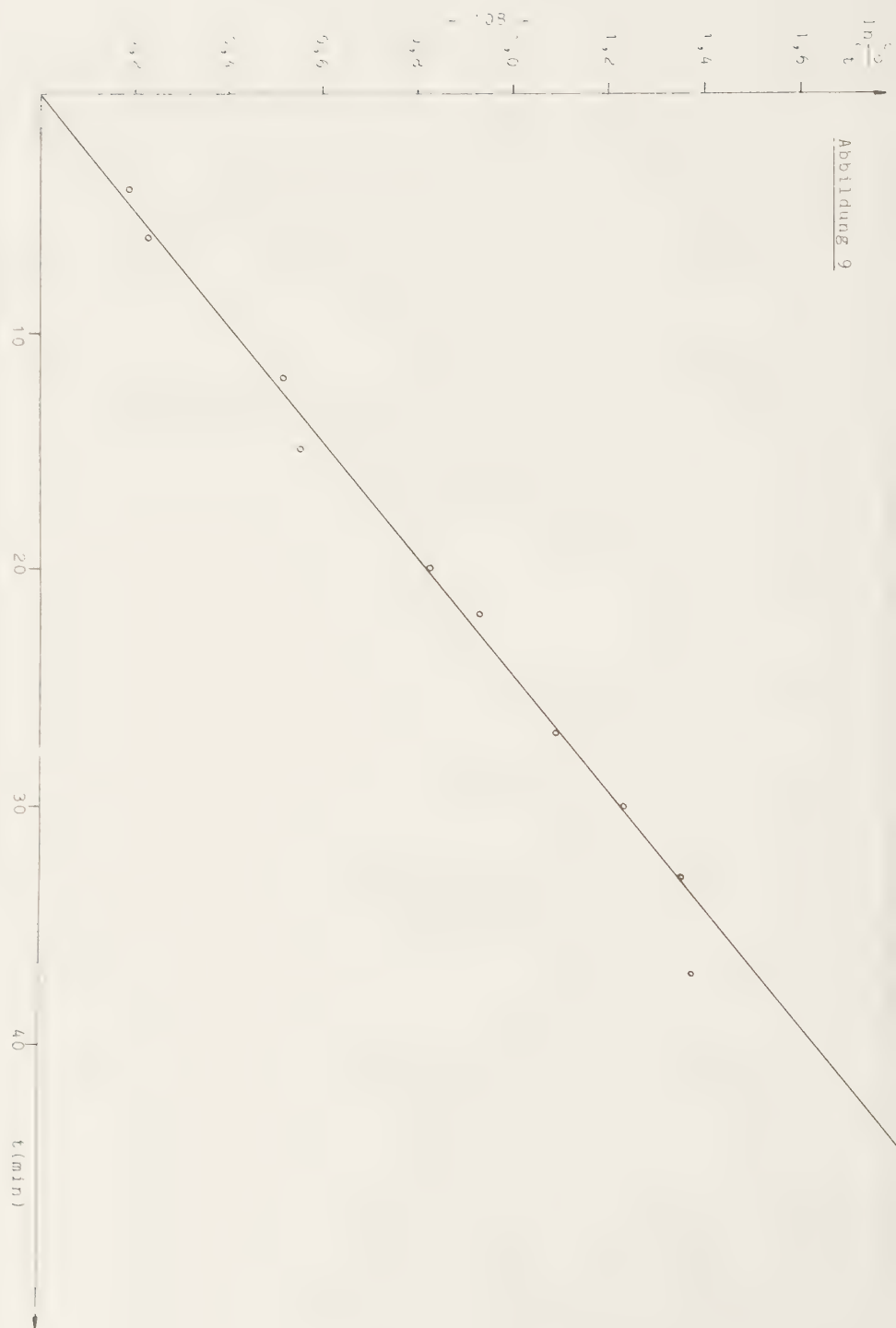
Ph_3Si $\text{N-Me}_2\text{Si-C}(\text{N}_2)\text{-SiMe}_3$ Me_3Si	$M_r: 517,97 (\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Si}_4)$ Farblose Kristalle Schmp.: 105°C
--	--

$^1\text{H-NMR-Spektren (90 MHz):}$

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	4,8; 9,0; 12,9	3 : 3 : 2
Benzol	1,8; 22,2; 23,7	3 : 2 : 3

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	62,63	7,59	8,11
gef.	63,06	7,19	8,07

Abbildung 9



Kinetik der Thermolyse von $\text{Ph}_3\text{Si-triazolin}$ in Ether bei -65°C .

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2042 vs (ν_{as} CN_2); 1430 s, 1590 s ($\nu \text{C}=\text{C}$)

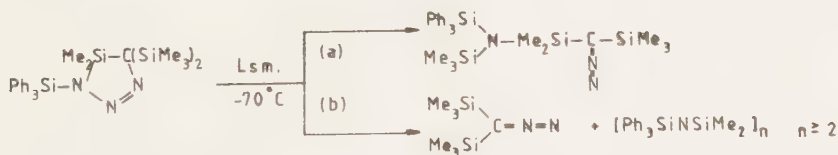
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
489	11	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$
474	24	$(\text{M}-\text{N}_2-\text{Me})^+$
416	6	$(\text{M}-\text{N}_2-\text{SiMe}_3)^+$
404	8	$(\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2)^+$
401	32	$(\text{Ph}_3\text{SiNSiMe}_2\text{CSiMe}_2)^+$
386	11	$(\text{Ph}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2)^+$
339	91	$(\text{Ph}_2\text{SiNSiMe}_2\text{CSiMe}_2)^+$
326	15	$(\text{Ph}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiN}(\text{SiMe}_2)\text{SiMe}_3)^+$
324	13	$(\text{Ph}_2\text{SiNSiMe}_2\text{CSiMe}_2)^+$
254	15	$(\text{Ph}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
162	11	$(\text{PhSiNSiMe}_2)^+$
135	73	$(\text{PhSiMe}_2)^+$
73	100	$(\text{SiMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
371,6	371,56	401-15 $\longrightarrow$ 386	Me
198,5	199,12	324-70 $\longrightarrow$ 254	CSiMe_2

Ergebnis:



Das Ph_3Si -Silatriazolin thermolysiert zu 71% unter Umlagerung (a) und zu 29% unter Spaltung (b). Ph_3Si -Silatriazolin stellt das unter den bisher isolierbaren Silatetrazolinen instabilste dar.

Massenspektrum (70 eV):

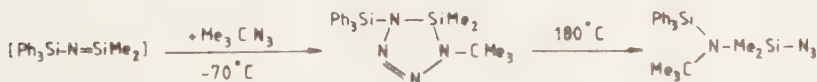
m/e	rel. Intensität	Ion
430	16	M^+
279	45	$(Me(CH_2)CN_4SiPh_2)^+$
238	98	$(N_4SiPh_2)^+$
236	91	$(N_4Si(C_6H_5)_2)^+$
224	100	$(N_3SiPh_2)^+$
222	93	$(N_3Si(C_6H_5)_2)^+$

Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-triphenylsilyl-4-tert-butyl-5-sila-
-1,2,3,4-tetrazolin:

Das Gemisch von $((Ph_3Si-N)(Me_3C-N))$ -Silatetrazolin und $(Me_3Si)(Ph_3Si)NMe_2SiC(N_2)SiMe_3$ wird in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 3 Stunden bei 180°C thermolysiert. Das 1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 1,2 Hz und 83,5 Hz im Verhältnis 2:3. Diese Signale sind der Verbindung $(Ph_3Si)(Me_3C)NMe_2SiN_3$ zuzuordnen.

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2138 vs ($\nu_{as} N_3$)

Ergebnis:



Das Silaketimin $Ph_3Si-N=SiMe_2$ reagiert mit Me_3CN_3 quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zum $((Ph_3Si-N)(Me_3C-N))$ -Silatetrazolin, das bei 180°C in die Verbindung $(Ph_3Si)(Me_3C)NMe_2SiN_3$ übergeht.

Versuch 35 b: Umsetzung von $Ph_3Si-N=SiMe_2$ aus Ph_3Si -Silatriazolir.
mit Ph_3SiN_3 bei -70°C und 100°C

a) Zu 0,34 g (0,9 mmol) $Me_2SiBrCBr(SiMe_3)_2$ und 0,54 g (1,8 mmol) Triphenylsilylazid in 15 ml Ether bei -110°C werden 0,54 ml (0,9 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach einstündigem Rühren bei -78°C (Niederschlagsbildung) läßt man die Reaktionslösung mehrere

Stunden bei -70°C . Das ^1H -NMR-Spektrum der gelblichen klaren Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

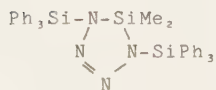
chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (0,9)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	23	C. 2.3.
4,6; 8,8; 12,7 (2,9; 2,9; 1,9)	$(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	77	Vers. 34
22,0 (breit)	nicht bekannt	-	-

b) 1,3 g (2,7 mmol) 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-2-sila-azetidin und 1,6 g (5,5 mmol) Triphenylsilylazid in 30 ml Ether werden in einem Bombenrohr 6 Stunden bei 101°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
1,2 (2,1)	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	100	C. 2.3.
14,7 (3,6)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	86	C. 2.3.
4,6; 9,0; 12,6 (0,3; 0,3; 0,2)	$(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiC}(\text{N}_2)\text{SiMe}_3$	14	Vers. 34
-37,1 (1,2)	$(\text{Ph}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten

Man zieht das Lösungsmittel, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und teilweise $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ bis $100^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ ab. Nach der Zugabe von 25 ml Ether zum zähflüssigen gelblichen Rückstand fällt farbloser, voluminöser Niederschlag aus, der zweimal mit unkondensiertem Ether gewaschen wird. Man erhält so 1,9 mmol (69%) reines $(\text{Ph}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin.

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(triphenylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 633,00 ($\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_3$)
 Farblose Kristalle, in Ether unlöslich,
 in CCl_4 schwerlöslich, in THF bzw.
 Benzol gut löslich,
 in Benzol bis 200°C stabil
 Schmp.: 224°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	6,8; 644,5(m); 660,4(m)	-
C ₆ D ₆	13,9; 634,7(m) und 689,2(m)	1 : 5
CCl ₄	3,4; 642,6(m) und 660,4(m)	1 : 5

²⁹Si-NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, iTMS, C₆D₆):

chem.Verschiebung: -20,84 ; -4,15

Zuordnung : SiPh₃ ; SiMe₂

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	72,10	5,73	8,85
gef.	69,48	5,96	8,91

IR-Spektrum (cm⁻¹): 1584 w, 1480 s (ν C=C); 1095 s (ν N-N)

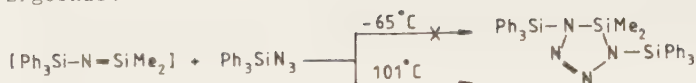
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
604	100	(M-N ₂) ⁺
589	20	(M-N ₂ -CH ₃) ⁺
555	9	(M-Ph) ⁺
527	11	(M-N ₂ -Ph) ⁺
449	6	(M-N ₂ -Ph-Bz) ⁺
435	19	(M-N ₂ -CH ₃ -2Ph) ⁺
434	16	(M-N ₂ -CH ₃ -Ph-Bz) ⁺
433	26	(M-N ₂ -CH ₃ -2Bz) ⁺
418	16	(M-N ₂ -2Me-2Bz) ⁺
371	51	(M-N ₂ -Ph-2Bz) ⁺
356	19	(M-N ₂ -CH ₃ -2Bz-Ph) ⁺
316	6	(Ph ₃ SiN-SiMe) ⁺
263	17	((C ₆ H ₅) ₃ SiN-Si-NSi(C ₆ H ₃)) ⁺
259	12	(SiPh ₃) ⁺
257	9	(SiPh(C ₆ H ₅) ₂) ⁺
254	6	(Ph ₂ SiN-SiMe ₂) ⁺
147	11	(PhSiNSi) ⁺
105	14	(PhSi) ⁺
78	15	(C ₆ H ₆) ⁺
77	11	(C ₆ H ₅) ⁺
73	23	(HNSiMe ₂) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
575,0	574,4	604-15 → 589	CH ₃
383,0	382,5	527-78 → 449	C ₆ H ₆
307,0	306,5	449-78 → 371	C ₆ H ₆
292,5	292,7	433-77 → 356	C ₆ H ₅

Ergebnis:



$\text{Ph}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ wird durch Ph_3SiN_3 bei -65°C nicht abgefangen. Bei 101°C setzt sich $\text{Ph}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ mit Ph_3SiN_3 unter (2+3)-Cycloaddition um. Das bei 101°C gebildete Ph_3Si -Silatriazolins thermolysiert unter 14% Umlagerung und 86% Spaltung (vgl. Versuch 33).

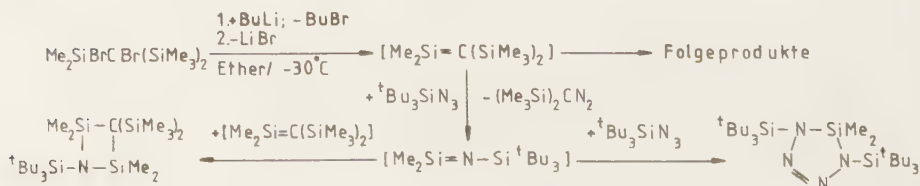
Versuch 36: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ bei -30°C in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Zu 0,2 g (0,6 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,1 g (0,5 mmol) Tri-tert-butylsilylazid in 10 ml Ether bei -30°C werden 0,36 ml (0,6 mmol) $n\text{-BuLi}$ in Hexan getropft (klare gelbliche Lösung). Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (0,9)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	56	C. 2.3.
22,9; 48,8 (0,7; 0,2)	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	44	C. 2.3.
11,2; 11,9; 12,6; 13,4 (breites Signal)	nicht bekannt*	-	-
54,6 (0,19)	$(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2\text{-Silatetrazolin}$	63	Vers. 44
18,5; 58,3 (0,36; 0,1)	nicht bekannt	(37)	-

* Die Signale bei 11,2 Hz und 11,9 Hz sind der Verbindung $\text{Me}_2\text{SiBuCH}(\text{SiMe}_3)_2$ zuzuordnen; die Signale bei 12,6 Hz und 13,4 Hz können Folgeprodukten von Reaktionen des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zugeordnet werden.

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist bei -30°C zu 56% von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ abgefangen worden. Das dabei entstandene Silaketimin $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ reagiert zu 63% mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und zu 37% mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.

Anmerkung: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ bei -78°C in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ entsteht quantitativ $(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.

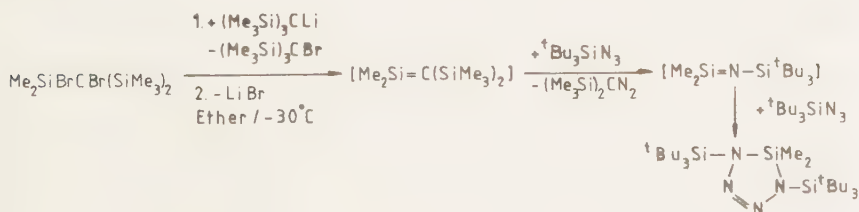
Versuch 37: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Tris(trimethylsilyl)methylolithium bei -30°C in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Zu 0,3 g (0,9 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0,2 g (0,8 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Ether bei -30°C werden 0,9 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ in Ether getropft (klare gelbliche Lösung). Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (0,3)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	26	C. 2.3.
18,5; 21,7; 58,8 (0,8; 1,7; 0,3)	nicht bekannt*	74	-
54,8 (0,1)	$(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin	(100)	Vers. 44
21,7 (1,7)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$	-	C. 2.3.

* Diese Signale können dem Substitutionsprodukt von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ an $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ zugeordnet werden.

Ergebnis:



Das erzeugte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte zu 100% von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ abgefangen werden. Die Metallierung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ bei -30°C ist für die Darstellung von Silaethen wegen schlechter Ausbeute ungünstig.

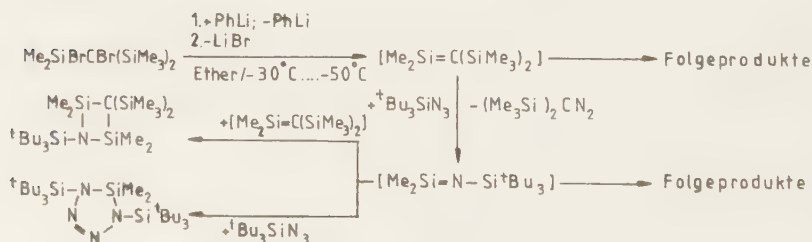
Versuch 38: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhLi bei -30°C , -40°C und -50°C in Gegenwart von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Zu 0,2; 0,2 und 0,4 mmol $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und äquimolarer Menge ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 10; 10 und 15 ml Ether bei -30°C ; -40°C und -50°C werden 0,2; 0,2 und 0,4 mmol PhLi in Ether getropft. Die ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	% - Anteil bei			Charakterisierung
		-30°C	-40°C	-50°C	
14,6 (1,2) (3,6) (2,5)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	32	47	38	C. 2.3.
22,9; 48,6 (1,6) (2,1) (0,8)	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)_2$	43	27	12	C. 2.3.
8,5; 50,5 (0,6) (1,1) (1,6)	$\text{Me}_2\text{SiPhCBr}(\text{SiMe}_3)_2$	16	14	24	C. 2.3.
4,1; 33,2 (0,3) (0,9) (1,6)	$\text{Me}_2\text{SiPhCH}(\text{SiMe}_3)_2$	8	11	25	C. 2.3.
17,8; 57,7 (0,5; 0,15) (1,3; 0,4) (0,2; -)	nicht bekannt	(39)	(37)	(10)	-
54,8 (-) (0,2) (0,1)	$({}^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin	-	(16)	(19)	Vers. 44
9,7; 11,2 (breites Signal)	nicht bekannt*	-	-	-	-

* Es handelt sich um Folgeprodukte von Reaktionen mit $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}{}^t\text{Bu}_3$.

Ergebnis:



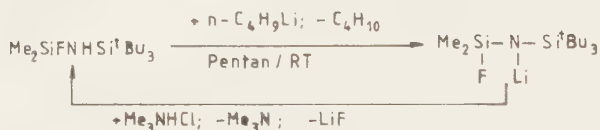
Das erzeugte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ lässt sich zwar bis zu 47% von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ abfangen, aber das entstandene Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N-Si}{}^t\text{Bu}_3$ reagiert in bis jetzt unbekannter Weise - vermutlich mit dem Metallierungsmittel - weiter, sodaß diese Darstellungsmethode nicht weiter untersucht wurde.

Das bei der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ entstandene Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ kann bis zu 85% von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ abgefangen werden. Das dabei erzeugte Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ reagiert mit $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Ummetallierung zum Produkt $\text{Me}_2\text{SiFNLiSi}{}^t\text{Bu}_3$.

Versuch 40: Umsetzung von Fluor-dimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin mit n-BuLi

Zu 0,38 g (1,3 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{F}$ in 15 ml Pentan bei -78°C werden 0,79 ml (1,3 mmol) n-BuLi in Hexan getropft (klare Lösung). Nach langsamem Auftauen auf RT zeigt das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die quantitative Bildung eines Produkts mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 32,9 Hz; 41,5 Hz; 111,6 Hz im Verhältnis 1 : 1 : 9, die der Verbindung $\text{Me}_2\text{SiFNLiSi}{}^t\text{Bu}_3$ zugeordnet werden. $\text{Me}_2\text{SiFNLiSi}{}^t\text{Bu}_3$ setzt sich mit Me_3NHCl quantitativ zu $\text{Me}_2\text{SiFNHSi}{}^t\text{Bu}_3$ um.

Ergebnis:



$\text{Me}_2\text{SiFNHSi}{}^t\text{Bu}_3$ reagiert mit n-BuLi quantitativ zu $\text{Me}_2\text{SiFNLiSi}{}^t\text{Bu}_3$.

Versuch 41: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiFCM}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$; M=Na, K

In einem NMR-Rohr gibt man zu einer Lösung von 0,1 g (0,4 mmol) Tri-tert-butylazid in 0,5 ml Ether bei -78°C eine Lösung von 0,2 mmol $\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1 ml Ether bzw. 0,2 mmol $\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1 ml Heptan und lässt die Reaktionslösung auf RT kommen. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen hat nach drei Tagen keine Reaktion stattgefunden.

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$ reagieren bei RT nicht mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$.

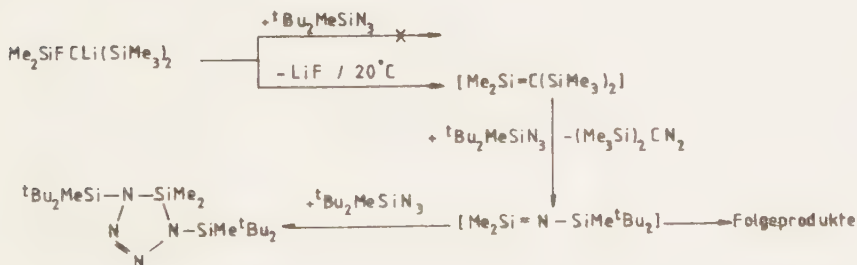
Versuch 42: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$

In einem NMR-Rohr gibt man bei -78°C zu einer Lösung von 0,1 mmol $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1 ml Ether 0,25 mmol Di-tert-butylmethylazidosilan und verfolgt den Reaktionsverlauf ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur (ab -78°C). Erst nach 40 min. bei 20°C beträgt das Verhältnis $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ 1 : 1. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-spektrum der abgelaufenen Reaktion zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
15,1 (2,4)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	C. 2.3.
16,3; 28,8; 94,2 (0,6; 0,6; 3,8)	$({}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N})_2$ -Silatetrazolin	(79)	Vers. 23
-12,9; 4,6; 85,2 (0,1; 0,1; 0,5)	nicht bekannt*	-	-

* Die nicht bekannte Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Ergebnis:

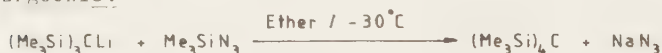


$\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert nicht direkt mit ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$. $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2$ thermolysiert zum Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, das quantitativ von ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ abgefangen wird. Das dabei entstandene Silaketimin ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi-N}=\text{SiMe}_2$ wird zu 80% von ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ abgefangen.

Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ mit Me_3SiN_3

In einem NMR-Rohr gibt man bei -78°C zu einer Lösung von 0,2 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ in Ether 0,4 mmol Trimethylsilylazid und verfolgt den Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur (ab -78°C). Bei -30°C beobachtet man starke Niederschlagsbildung und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signal (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether) bei 23,2 Hz, das der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ zugeordnet wird (vgl. C. 2.3.).

Ergebnis:



$(\text{Me}_3\text{Si})_3$ reagiert quantitativ mit Me_3SiN_3 unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$.

Anmerkung: $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ setzt sich mit $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ bei RT nicht um.

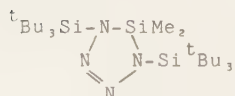
Versuch 44: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-2-silaazetidin in Gegenwart von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

4,8 g (10,2 mmol) Silaazetidin und 4,9 g (20,5 mmol) Tri-tert-butylsilylazid in 50 ml Ether (Suspension) werden in einem Bombenrohr 50 Stunden bei 92°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
13,2 (1,0)	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_3$	100	C. 2.3.
14,9 (1,9)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	95	C. 2.3.
54,4 (0,6)	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten
13,7 (Schulter)	nicht bekannt	—	—

Man zieht den Ether und Bis(trimethylsilyl)diazomethan im HV ab. Aus dem gelblichen Rückstand kristallisiert man das $(^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin um. Ausbeute: 6,5 mmol (64%).

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 513,05 ($\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_3$)

Farblose, rhomboedrische Kristalle

Schmp.: 132°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	54,7; 108,9	1 : 9
Benzol	50,0; 111,3	1 : 9
CCl ₄	50,8; 105,3	1 : 9

²⁹Si-NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, iTMS, C₆D₆):

chem.Verschiebung: 1,92 ; 9,49
 Zuordnung : SiMe₂ ; Si^tBu₃

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	60,87	11,79	10,92
gef.	59,73	11,46	11,15

IR-Spektrum (cm⁻¹): 1082 s (ν N-N)

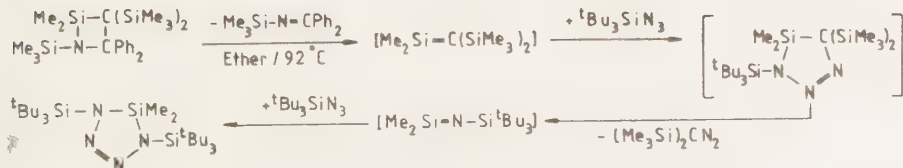
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
455	7	(M- ^t Bu) ⁺
214	100	(^t Bu ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
184	4	(^t Bu ₂ SiN ₃) ⁺
172	5	(Me ₂ Si)MeSiNSiMe ₂) ⁺
142	7	(^t BuSiNSiMe) ⁺
130	29	(Me ₂ SiNSiMe) ⁺
100	23	(MeSiNSiMe) ⁺
73	22	(SiMe ₃) ⁺
57	12	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
404,0	404,3	512-57 → 455	Me ₃ C

Ergebnis:



Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert bei 92°C mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ unter (2+3)-Cycloaddition quantitativ zum instabilen ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Silatriazolin, das nicht isoliert werden kann. Das bei der Thermolyse des ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Silatriazolins entstandene Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ wird von ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zum $({}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin abgefangen.

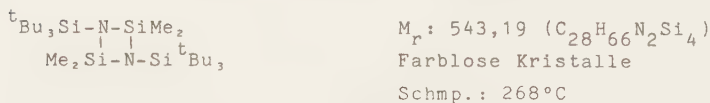
Versuch 45: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Benzol

0,55 g (1,1 mmol) $({}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin in 2 ml Benzol werden in einem Bombenrohr 25 Stunden bei 140°C erhitzt. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,7 (3,4)	${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
70,8; 110,8 (0,7; 3,4)	$(\text{Me}_2\text{SiNSi}{}^t\text{Bu}_3)_2$	(100)	s. unten

Benzol und Tri-tert-butylsilylazid zieht man bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$ ab. Aus dem Rückstand kristallisiert man in Ether 0,53 mmol (53%) um.

Charakterisierung von 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)-2,2,4,4-tetramethylcyclodisilazan:



${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Ether	69,6; 109,8	1 : 4,5
Benzol	70,8; 110,8	1 : 4,5
CCl_4	64,2; 105,7	1 : 4,5

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	61,91	12,95	5,16
gef.	60,84	12,31	5,93

IR-Spektrum (cm^{-1}): 940 s (ν_{as} SiNSi)

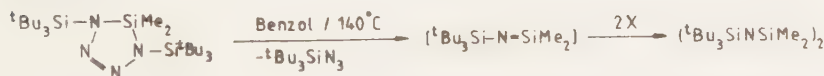
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
485	100	$(M - {}^t\text{Bu})^+$
443	4	$(M - {}^t\text{Bu} - \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3)^+$
428	4	$(M - 2 {}^t\text{Bu})^+$
401	7	$(M - {}^t\text{Bu} - 2\text{CH}_2\text{CHCH}_3)^+$
371	5	$({}^t\text{Bu}_2\text{SiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{Si}^t\text{Bu})^+$
287	6	$({}^t\text{BuSiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)^+$
275	7	$(\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)_2)^+$
262	10	$(\text{Me}_2\text{HSiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{SiHMe}_2)^+$
261	12	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{SiHMe}_2)^+$
247	6	$(\text{Me}_2\text{HSiNSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_2)\text{SiHMe}_2)^+$
245	5	$({}^t\text{BuMe}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_2)_2)^+$
230	7	$({}^t\text{BuMeSiN}(\text{SiMe}_2)_2)^+$
151	6	$((\text{H}_2\text{C})_3\text{CSiSiC}(\text{CH}_2)\text{CH}_3)^+$
130	85	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
123	6	$((\text{H}_2\text{C})_3\text{CSi}(\text{CH})(\text{CH}_2)_2)^+$
111	5	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{CSi}(\text{CH}_2)_3)^+$
109	6	$((\text{H}_2\text{C})_2\text{CSi}(\text{CH})(\text{CH}_2)_2)^+$
97	7	$((\text{H}_3\text{C})_2\text{CSi}(\text{CH}_2)_2)^+$
95	8	$((\text{H}_2\text{C})_2\text{CSi}(\text{CH})(\text{CH}_2)^+)$
83	9	$(\text{H}_3\text{CCSi}(\text{CH}_2)_2)^+$
81	8	$(\text{H}_2\text{CCSi}(\text{CH})(\text{CH}_2)^+)$
73	9	$(\text{SiMe}_3)^+$
71	7	$(\text{H}_3\text{CSi}(\text{CH}_2)_2)^+$
69	12	$(\text{H}_3\text{CCSiCH}_2)^+$
57	19	$(\text{CMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
331,5	332,0	485-84 $\longrightarrow$ 401	2 x $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Ergebnis:



$({}^t\text{Bu},\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin thermolysiert in Benzol bei 140°C quantitativ zu $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$.

Versuch 46: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aceton

a) Thermolyseverlauf

0,2 mmol ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,5 mmol Aceton in 1 ml Benzol werden 1,5 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,7 (1,8)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
28,3; 103,5 (0,4; 1,8)	$(\text{MeCH}_2=\text{C-O})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers. 47

b) Kinetik der Thermolyse

0,1 ml ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,5 mmol Aceton in 0,5 ml Ether bzw. Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 101°C erhitzt.

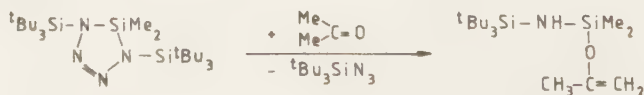
Kinetische Daten bei 101°C (Abb.10)

in Ether		in Benzol	
t(min)	$\ln \frac{c_0}{c_t}$	t(min)	$\ln \frac{c_0}{c_t}$
15	0,12	15	0,34
30	0,41	30	0,61
45	0,66	45	0,93
60	0,84	60	1,26
75	1,0	75	1,53

Daraus folgt:

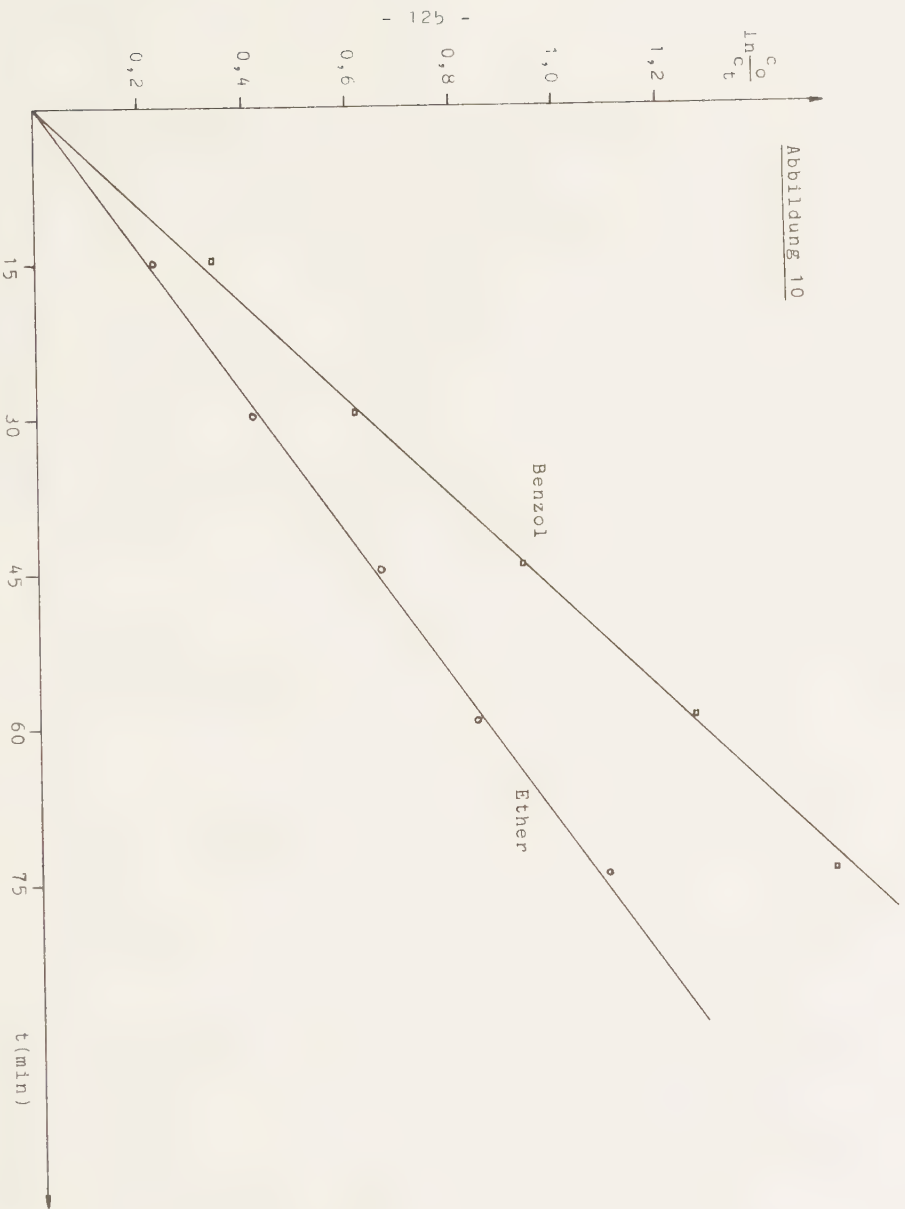
Lösungsmittel	k(sec ⁻¹)	τ 1/2 (min)
Ether	$2,38 \times 10^{-4}$	48
Benzol	$3,45 \times 10^{-4}$	33

Ergebnis:



Das ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin thermolysiert in Gegenwart von Aceton nach erster Reaktionsordnung quantitativ zu $(\text{MeCH}_2=\text{C-O})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$.

Abbildung 10



Kinetik der Thermolyse von $t\text{-Bu}_3\text{Si-N}_4\text{-Silatetrazolin}$ in Ether bzw. Benzol bei 101°C in Gegenwart von Aceton

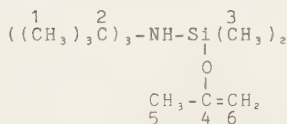
Versuch 47: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ mit Aceton

Zu 0,39 g (1,13 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ in 2 ml Benzol werden 0,11 ml (1,5 mmol) Aceton gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
185,6 (0,5)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
28,1; 103,1 (0,5; 2,2)	$(\text{MeCH}_2=\text{C}-\text{O})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	s. unten

Man zieht das Pentan, EtNMe_2 und Aceton ab und sublimiert das Produkt bei $80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. Ausbeute: 1,06 mmol (94%).

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-(2-propenoxy)dimethylsilyl-amin:



M_r : 329,68 ($\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{NOSi}_2$)
Farblose zähe Flüssigkeit
Sdp.: $80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel chem.Verschiebung in Hz, iTMS

Benzol	26,6	; 101,8	; 155,0 und 155,8 (br); 366,7 und 376,7 (br)
CDCl_3	24,7	; 98,7	; 158,2 (br); 159,0(br); 365,8 (m)
Zuordnung	: SiMe_2	; Si^tBu_3	; $\text{MeC}(\text{O})=\text{C}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$

^{13}C -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem.Verschiebung:	1,89	; 22,74	; 22,91	; 30,30	; 91,14	; 155,61
Zuordnung	: C-3	; C-2	; C-5	; C-1	; C-6	; C-4

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	61,93	11,92	4,25
gef.	60,94	11,55	4,44

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3340 w ($\nu \text{N-H}$); 1655 s, 1634 s ($\nu \text{C}=\text{C}$)

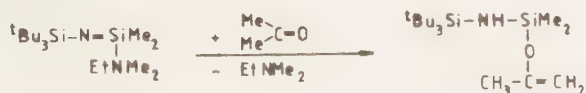
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
272	100	(^t Bu-SiMe ₂) ⁺
230	8	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ OC=CH ₂ Me) ⁺
214	7	(^t BuMeSiNSiMe ₂ OC=CH ₂) ⁺
184	6	(^t BuSiNSiMeOC=CH ₂) ⁺
173	6	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ OC=CH ₂) ⁺
172	9	(Me ₂ SiNSiMe ₂ OC=CH ₂) ⁺
158	26	(^t BuSiNSiMeO) ⁺
148	9	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ OH) ⁺
142	7	(MeSiNSiMeOC=CH ₂) ⁺
132	21	(Me ₂ SiNHSiMeO) ⁺
130	13	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
118	9	(MeSiNHSiMeOH) ⁺
116	13	(MeSiNSiMeO) ⁺
100	19	(MeSiNSiMe) ⁺
74	26	(SiMe ₂ O) ⁺
73	9	(SiMe ₃) ⁺
57	13	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
194,5	194,5	272-42 → 230	CH ₃ -CH=CH ₂
168,5	168,4	272-58 → 214	CH ₃ -CH=CH ₂ und CH ₄

Ergebnis:



^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT mit Aceton quantitativ zu (MeCH₂=C=O)Me₂SiNHSi^tBu₃.

Versuch 48: Umsetzung von (Me₂Si)₂C=SiMe₂ x EtNMe₂ mit ^tBu₃SiN₃

Zu 7,1 g (18,8 mmol) Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ und 4,5 g (18,8 mmol) Tri-tert-butylsilylazid in 100 ml Ether bei -110°C werden 11,4 ml (18,8 mmol) n-BuLi in Hexan getropft. Nach halbstündigem Rühren bei -110°C tropft man bei -110°C 4 ml (37 mmol) Dimethylethylamin in 5 ml Ether zu und lässt die Reaktionslösung 16 Stunden bei -78°C. Nach dem Auftauen auf RT beobachtet man starke Niederschlagsbildung. Das ¹H-NMR-Spektrum der gelblichen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, 10 min bei RT, Ether):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
2,1; 32,9 (2,1; 0,7)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ *	50	C. 2.3.
15,3 (2,1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	50	C. 2.4.9.
22,9 (0,7)	$^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$	(100)	s. unten

* Die Signale bei 2,1 Hz und 32,9 Hz verschwinden nach ca. 30 min bei RT.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bei RT/HV gibt man zum farblosen Rückstand 150 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und wäscht den Niederschlag einmal mit umkondensiertem Pentan. Aus der Pentanlösung gewinnt man durch Umkristallisation bei -78°C reines Silaketiminaminat $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$. Ausbeute: 12,7 mmol (67%).

Charakterisierung von N-Tri-tert-Butylsilyl-dimethyl-silaketimin-Ethyldimethylaminat:

$$\begin{array}{c} \text{1} \quad \text{2} \quad \quad \quad \text{3} \\ ((\text{CH}_3)_2\text{C})_2\text{Si}-\text{N}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \quad \text{1} \\ \quad \quad \quad (\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \text{4} \quad \quad \quad \text{5} \quad \quad \quad \text{6} \end{array}$$
 $M_r: 344,74 \text{ (C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2)$
 Farblose Kristalle (sehr groß),
 luftempfindlich,
 in Pentan schwerlöslich,
 in Ether mäßig löslich,
 in Benzol bzw. THF gut löslich.

^1H -NMR-Spektrum (90 Hz):

Lösungsmittel chem.Verschiebung in Hz, iTMS

Ether	23,1 ; ; 293,4 ;
THF	22,5 ; 95,8 ; 238,3 ; 100,2;107,2;114,8;
Pentan	23,2 ; 94,7 ; 235,1 ;
Benzol	10,8 ; 120,1 ; 169,9 ; 34,9; 42,3; 49,6; 220,7;228,0;235,4;242,7
Zuordnung	: SiMe_2 ; Si^tBu_3 ; NMe_2 ; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

^{13}C -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, iTMS, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 1,88 ; 6,50 ; 24,50 ; 32,05 ; 41,51 ; 51,00

Zuordnung : C-3 ; C-6 ; C-2 ; C-1 ; C-4 ; C-5

^{29}Si -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, iTMS, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -10,25 ; -8,85

Zuordnung : Si^tBu_3 ; SiMe_2

Massenspektroskopische Messungen:

In einem MS-Quarzröhrchen füllt man ca. 20 mg $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ ab und zieht am Massenspektrometer leichtflüchtige Verunreinigungen 20 Stunden bei RT bei 10^{-5} - 10^{-6} Torr ab. Die wichtigsten Messungen sind nachfolgend tabellarisch zusammengefasst und in Abb. 11 graphisch wiedergegeben.

1. Messung: 20 h/RT; 70 eV; 0,3 V

m/e	44	58	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	23	73	23	70	19	27	7	1	79	95	24	0	100

2. Messung: 1/2 h/70°C; 70 eV; 0,3 V

m/e	44	58	72	73	100	130	172	214	217	262	287	484	503
rel.Intensität	27	96	34	49	49	100	19	78	17	0	5	0	7

3. Messung: 1/2 h/79°C; 15 eV; 0,3 V

m/e	44	58	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	0	61	7	43	0	18	18	100	0	0	0	0	4

4. Messung: 25 h/50°C; 70 eV; 0,03 V (gemessen ab Masse 100)

m/e	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	-	-	30	67	0	44	28	94	44	17	100

5. Messung: 10 min/90°C; 70 eV; 1V (gemessen ab Masse 58)

m/e	58	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	86	33	44	55	100	23	88	0	0	4	2	2

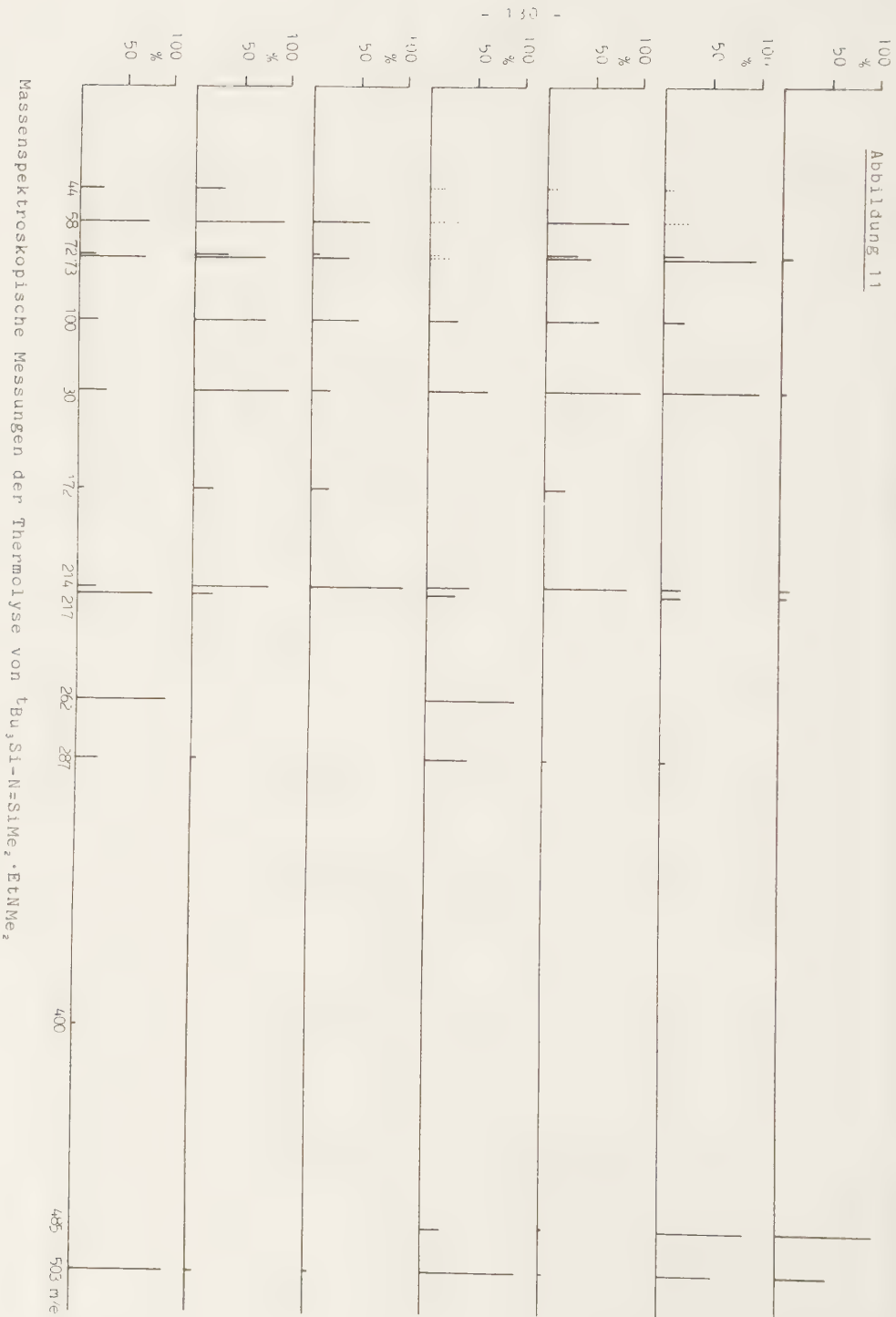
6. Messung: 100°C; 70 eV; 0,03 V (gemessen ab Masse 72)

m/e	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	21	95	21	100	0	21	21	0	5	91	57

7. Messung: 100°C; 20 eV; 0,03 V

m/e	72	73	100	130	172	214	217	262	287	485	503
rel.Intensität	0	11	0	5	0	11	7	0	0	100	46

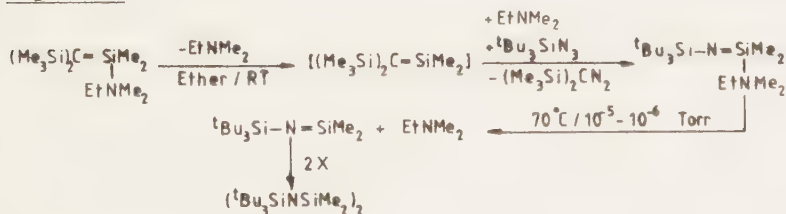
Abbildung 11



Anmerkungen zu den massenspektroskopischen Messungen:

- a) Das Siloxan $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2)_2\text{O}$ ist offenbar die einzige Verunreinigung (MS: m/e (rel.Intensität): 503 (100), 217 (10) 36)). Es bildet sich durch Reaktion von H_2O mit dem Silaketimin-Aminat beim Abfüllen.
- b) EtNMe_2 tritt immer beim Heizen auf (bis 90°C). (MS: m/e (rel. Intensität): 73 (23); 72 (19); 58 (100); 44 (25) 34)).
- c) Die Massen 214 ($\text{M}-{}^t\text{Bu}$)⁺; 172 ($\text{M}-{}^t\text{Bu}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)⁺; 130 ($\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2$)⁺; 100 (MeSiNSiMe) können dem Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ zugeordnet werden (vgl. 2., 3., 4. und 5. Messung).
- d) Das Silaketimin-Aminat ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ zerfällt beim Übergang in die Gasphase weitgehend in EtNMe_2 und ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$. Der Peak bei 287 kann dem Aminat zugeordnet werden: ($\text{M}-{}^t\text{Bu}$)⁺-Peak.
- e) Ab 100°C tritt das Dimerisierungsprodukt von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ auf - vgl. 6. und 7. Messung - (MS: m/e (rel.Intensität): 485 (100); 130 (85); 73 (9)).
- f) Der MS-Rückstand enthält laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausschließlich das Dimerisierungsprodukt $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$.

Ergebnis:



Das Silaethen-Aminat $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ reagiert mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei RT quantitativ zum Silaketimin-Aminat ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$. Das bei RT stabile Silaketimin-Aminat zerfällt im Hochvakuum ($10^{-5}-10^{-6}$ Torr) bis 70°C zu EtNMe_2 und zum Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$, ab 100°C zu EtNMe_2 und $({}^t\text{Bu}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$.

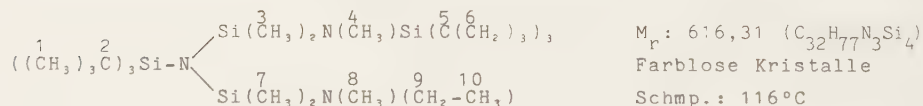
Versuch 49: Thermolyse von N-Tri-tert-butylsilyl-dimethyl-sila-
ketimin-ethyltrimethylaminat

1,82 g (2,4 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{NMe}_2\text{Et}$ in 5 ml Benzol werden in einem Bombenrohr 23 Stunden bei 130°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS , Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,8 (0,5)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
34,9; 38,1; 106,5 (0,5; 0,5; 4,5)	$(\text{MeEtNSiMe}_2\text{NSi}^t\text{Bu}_3\text{SiMe}_2\text{NMeSi}^t\text{Bu}_3)$	(100)	s. unten

Nach Abziehen von EtNMe_2 und Benzol gewinnt man durch Umkristallisation in Pentan 0,57 mg (0,93 mmol; 39%) sauberes Thermolyseprodukt.

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-tri-tert-butylsilyl(methyl)-aminodimethylsilyl-Ethylmethylaminodimethylsilyl-amin:



^1H -NMR-Spektrum (90 MHz), chemische Verschiebung in Hz, iTMS :

C_6D_6	: 36,9; 40,1; 94,5(tr, $J=7,1$ Hz)	; 107,7	; 223,2 ; 255,3(qu, $J=7,1$ Hz)
CCl_4	: 25,1; 27,8; 88,6(tr, $J=7$ Hz)	; 98,4	; 224,8 ; 255,1(qu, $J=7,1$ Hz)
Zuordnung:	SiMe_2 ; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	; $\text{Si}^t\text{Bu}_3/\text{Si}-\text{N}-\text{Me}$; $\text{Et}-\text{N}-\text{Me}$;	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

^{13}C -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung:	6,08; 6,13; 14,71 ; 23,01 ; 30,86 ; 43,90 ; 53,64 ; 54,01
Zuordnung	: C-3/7 ; C-10 ; C-2/5 ; C-1/6 ; C-4 ; C-8 ; C-9

^{29}Si -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, iTMS , C_6D_6):

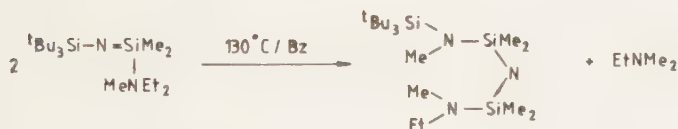
chem. Verschiebung:	-1,56 ; 6,65
Zuordnung	: SiMe_2 ; Si^tBu_3

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	62,36	12,60	6,80
gef.	62,00	12,83	6,65

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
615	3	M ⁺
558	15	(M - ^t Bu) ⁺
343	100	(Me ₂ SiNSiMe ₂ NSi ^t Bu ₃) ⁺
287	25	(Et(Me)NMe ₂ SiNSiMe ^t Bu ₃) ⁺
272	4	(Et(Me)NMe ₂ SiNSi ^t Bu ₂) ⁺
257	6	(EtNMe ₂ SiNSi ^t Bu ₂) ⁺
217	10	(Et(Me)NMe ₂ SiNSiMe ₂ NMe) ⁺
130	19	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
73	31	(SiMe ₃) ⁺
72	18	(MeNSiMe) ⁺

Ergebnis:



Bei der Thermolyse von ^tBu₃Si-N=SiMe₂ x NMe₂Et entsteht nicht das Dimerisierungsprodukt von Silaketimin ^tBu₃Si-N=SiMe₂, sondern ein "Reaktionsprodukt" von ^tBu₃Si-N=SiMe₂ mit NMe₂Et im Molverhältnis 2:1.

Versuch 50: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Alkoholen

a) Methanol: 0,014 g (0,03 mmol) (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,004 ml (0,1 mmol) Methanol in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,3 (2,3)	^t Bu ₃ SiN ₃	100	C. 2.3.
17,3; 103,5 (0,5; 2,3)	(MeO)Me ₂ SiNHSi ^t Bu ₃	(100)	Vers. 52

b) Ethanol: 0,012 g (0,02 mmol) (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,004 ml (0,06 mmol) Ethanol in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut

^1H -NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,3 (1,9)	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
19,0; 104,5 (0,4; 1,9)	$(\text{EtO})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	Liter. 36

c) iso-Propanol: 0,012 g (0,02 mmol) ($^t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,005 ml (0,07 mmol) Isopropanol in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,0 (2,4)	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
19,6; 98,3; 104,8 (0,5; 0,2; 2,7)	$(\text{Me}_2\text{HC-O})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers.53

d) tert-Butanol: 0,015 g (0,03 mmol) ($^t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,01 ml (0,1 mmol) tert-Butanol in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,0 (2,1)	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
23,4; 106,7; 110,4 (0,5; 0,7; 2,1)	$(^t\text{BuO})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers.54

e) Phenol: 0.015 g (0,03 mmol) ($^t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 8 mg (0,09 mmol) Phenol in 0,4 ml Benzol werden in einem NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind folgende Verbindungen entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

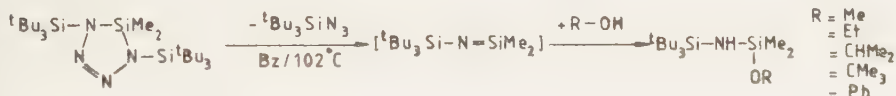
chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,3 (1,8)	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
29,6; 101,4 (0,4; 1,8)	$(\text{PhO})\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers.55

f) Kinetische Untersuchung der Thermolyse von (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin in Gegenwart von Methanol

0,1 mmol (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,2 mmol bzw. 2 mmol Methanol in 0,5 ml Benzol werden in zwei NMR-Rohren bei 102°C erhitzt. Die Ergebnisse der ¹H-NMR-Untersuchungen sind in folgender Tabelle zusammengefasst (Tab.

Molverhältnis				
Methanol : Silatetrazolin :	2	2	20	20
Thermolysezeit (min) :	10	35	10	35
% Silatetrazolin vorhanden:	72	31	79	32

Ergebnis:



Das bei Thermolyse von (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin entstandene Silaketimin ^tBu₃Si-N=SiMe₂ reagiert quantitativ mit Alkoholen. Die Alkoholkonzentration (vgl. Vers. 50 f) ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Das (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin reagiert nicht direkt mit den Alkoholen, sondern das in sehr geringer Konzentration entstehende Silaketimin ^tBu₃Si-N=SiMe₂.

Versuch 51: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aminen

a) iso-Propylamin: 22 mg (0,04 mmol) (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,01 ml (0,11 mmol) iso-Propylamin in 0,8 ml Benzol werden eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,3 (1,0)	^t Bu ₃ SiN ₃	100	C. 2.3.
21,0; 88,7; 105,0 (0,2; 0,1; 0,9)	(Me ₂ HCNH)Me ₂ SiN ^t Si ^t Bu ₃	(100)	Vers. 56

b) tert-Butylamin: 9 mg (0,02 mmol) (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,006 ml (0,05 mmol) tert-Butylamin in 0,4 ml Benzol werden eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum sind folgende Produkte

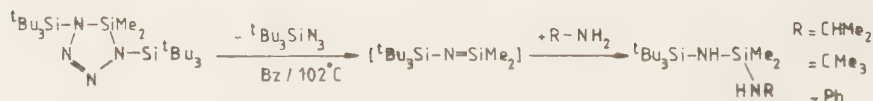
entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,2 (0,75)	${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
26,2; 105,5 (0,16; 1,0)	$({}^t\text{BuNH})\text{Me}_2\text{SiNHSi}{}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers. 57

c) Anilin: 14 mg (0,03 mmol) $({}^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin und 0,005 ml (0,08 mmol) Anilin in 0,4 ml Benzol werden eine Stunde bei 102°C erhitzt. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind folgende Produkte entstanden (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,5 (2,3)	${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
26,9; 98,7 (0,5; 2,3)	$(\text{PhNH})\text{Me}_2\text{SiNHSi}{}^t\text{Bu}_3$	(100)	Vers. 58

Ergebnis:



Das bei der Thermolyse von $({}^t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin entstandene Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2$ reagiert quantitativ mit primären Aminen.

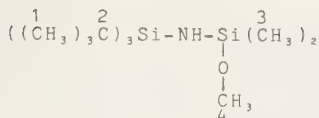
Versuch 52: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2$ x EtNMe₂ mit Methanol

Zu 0,34 g (1,0 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2$ x EtNMe₂ in 2 ml Pentan werden 0,044 ml (1,1 mmol) Methanol gegeben. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
17,4; 103,8; 298,4 (0,5; 2,2; 0,2)	$(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiNHSi}{}^t\text{Bu}_3$	100	s.unten

Das Lösungsmittel, Dimethylethylamin und das Methanol werden abgezogen und das Produkt bei 55°C/ÖV sublimiert. Ausbeute: 0,96 mmol (98%).

Charakterisierung von Methoxydimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r : 303,63 ($C_{15}H_{37}NOSi_2$)
 Farbloser klebriger Festkörper
 Schmp.: 47°C; Sublp.: 55°C/ÖV

1H -NMR-Spektrum (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	14,1; 101,2; 306,1	2 : 9 : 1
$CDCl_3$	14,4; 97,2; 307,4	2 : 9 : 1

^{13}C -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, $CDCl_3$):

chem.Verschiebung: 0,43 ; 22,70 ; 30,24 ; 49,52
 Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-4

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	59,33	12,28	4,61
gef.	59,86	12,54	4,73

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3340 vw (ν N-H)

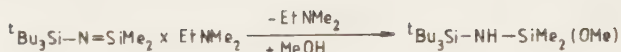
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
126	100	$(M-tBu)^+$
204	21	$(M-tBu-CH_3-CH=CH_2)^+$
172	6	$(tBuMeSiNSiMe_2)^+$
162	23	$(M-tBu-2 \times CH_3-CH=CH_2)^+$
146	6	$(Me_2SiNSiMe_2O)^+$
132	34	$(MeSiNHSiMeOMe)^+$
130	10	$(Me_2SiNSiMe_2)^+$
118	7	$(MeSiNHSiMeOH)^+$
116	9	$(MeSiNSiMeO)^+$
100	11	$(MeSiNSiMe)^+$
74	14	$(SiMe_2O)^+$
73	8	$(SiMe_3)^+$
59	6	$(SiMeO)^+$
57	10	$(CMe_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
169,0	169,2	246-42 $\longrightarrow$ 204	$CH_3-CH=CH_2$
129,0	128,6	204-42 $\longrightarrow$ 162	$CH_3-CH=CH_2$
107,6	107,5	162-30 $\longrightarrow$ 132	2 x CH_3

Ergebnis:

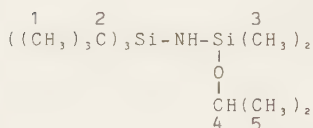


${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ reagiert bei RT quantitativ mit Methanol.

Versuch 53: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Isopropanol

Zu 0,48 g (1,4 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 3 ml Pentan gibt man 0,11 ml (1,5 mmol) Isopropanol. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 19,6 Hz; 98,2 Hz; 104,1 Hz; 105,3 Hz im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 9. Nach dem Abziehen von Pentan, EtNMe₂ und Isopropanol sublimiert man das Produkt bei 70°C/ÖV. Ausbeute: 1,37 mmol (98%).

Charakterisierung von Isopropanoxydimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r : 331,7 ($\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{NOSi}$)
Farblose zähe Flüssigkeit
Sdp.: 70°C/ÖV

${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	15,3; 99,5; 101,7; 105,6	2 : 1 : 9 : 1
CDCl_3	14,2; 97,2; 99,2; 105,3; 366,7(h)	6 : 27 : 3 : 3 : 1

${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem. Verschiebung: 1,89 ; 22,73 ; 30,31 ; 64,12 ; 25,72

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-5 ; C-4

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	61,56	12,46	4,22
gef.	61,48	12,16	4,29

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3340 vw (v N-H)

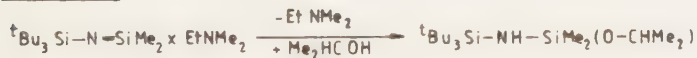
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
274	52	(M- ^t Bu) ⁺
232	100	(M- ^t Bu-CH ₂ -CH=CH ₂) ⁺
190	32	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ OH) ⁺
148	37	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ OH) ⁺
132	45	(HNSiMe ₂ -O-CHMe ₂) ⁺
130	20	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
118	25	(MeSiNSiMeO) ⁺
100	17	(MeSiNSiMe) ⁺
74	17	(SiMe ₂ O) ⁺
73	30	(SiMe ₃) ⁺
57	75	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
196,5	196,4	274-42 → 232	CH ₃ -CH=CH ₂

Ergebnis:

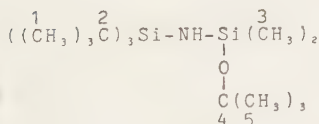


^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT quantitativ mit Iso-propanol.

Versuch 54: Umsetzung von ^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ mit tert-Butanol

Zu 0,5 g (1,44 mmol) ^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ in 3 ml Pentan gibt man 0,17 ml (1,8 mmol) tert-Butanol. Das ¹H-NMR-spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 22,2 Hz; 106,0 Hz; 110,4 Hz im Verhältnis 2 : 9 : 3. Nach dem Abziehen von Pentan, EtNMe₂ und tert-Butanol sublimiert man das Produkt bei 90°C/ÖV. Ausbeute: 1,13 mmol (79%).

Charakterisierung von tert-Butoxydimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r: 345,72 (C₁₈H₄₃NOSi)
 Farblose zähe Flüssigkeit
 Sdp.: 90°C/ÖV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	18,5; 101,3; 115,0	2 : 9 : 3
CDCl ₃	17,4; 99,2; 114,3	2 : 9 : 3

¹³C-NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, CDCl₃):

chem.Verschiebung:	4,65 ; 22,82 ; 30,44 ; 71,91 ; 32,06
Zuordnung	: C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-4 ; C-5

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	62,54	12,53	4,05
gef.	61,08	11,61	4,10

IR-Spektrum (cm⁻¹): 3340 vw (ν N-H)

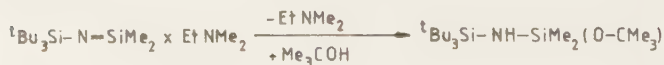
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
271	5	(^t Bu ₃ SiNSiMe ₃) ⁺
231	100	(M-2 x ^t Bu) ⁺
190	21	(^t BuMeSiNHSiMe ₂ OH) ⁺
148	18	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ OH) ⁺
132	21	(Me ₂ SiNHSiMeO) ⁺
130	8	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
118	10	(MeSiNSiMeO) ⁺
100	10	(MeSiNSiMe) ⁺
74	34	(SiMe ₂ O) ⁺
73	15	(SiMe ₃) ⁺
57	27	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
155,0	154,7	345-114 → 231	2 x ^t Bu
115,4	115,3	190-42 → 148	CH ₃ CH=CH ₂

Ergebnis:

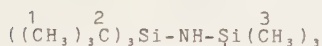


^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT quantitativ mit tert-Butanol

Versuch 55: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Phenol

Zu 0,48 g (1,4 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 3 ml Pentan gibt man 0,15 g (1,6 mmol) Phenol. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 28,6 Hz; 109,6 Hz im Verhältnis 1 : 4,5. Nach dem Abziehen von Pentan, EtNMe₂ und Phenol sublimiert man das Produkt bei 105°C/ÖV. Ausbeute: 1,08 mmol (77%).

Charakterisierung von Phenoxydimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r : 365,71 ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NOSi}_2$)
Farblose zähe Flüssigkeit
Sdp.: 105°C/ÖV

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	31,1; 102,4	1 : 4,5
CDCl_3	30,5; 98,1; 620,6(m) und 646,5(m)	6 : 27 : 5

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem.Verschiebung:	2,02 ; 22,69 ; 30,26 ; 120,14 ; 121,29 ; 129,35
Zuordnung	: C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-5/9 ; C-7 ; C-6/8

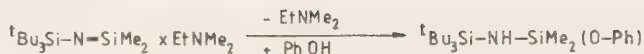
Analysen:	% C	% H	% N
ber.	65,68	10,75	3,83
gef.	65,06	10,76	4,03

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3338 vw (v N-H); 1595 s (v C=C)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
365	10	M^+
322	100	$(\text{M}-\text{H}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2)^+$
308	82	$(\text{M}-t\text{Bu})^+$
266	25	$(\text{M}-t\text{Bu}-\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2)^+$
250	55	$(t\text{BuMeSiNSiMe}_2\text{OPh})^+$
224	17	$(\text{M}-t\text{Bu}-\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2)^+$
100	32	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	90	$(\text{SiMe}_3)^+$
57	45	$(\text{CMe}_3)^+$

Ergebnis:

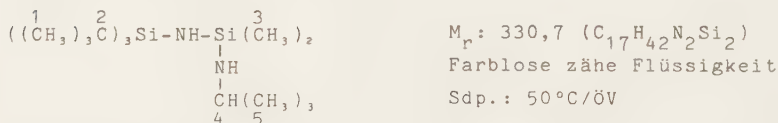


${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ reagiert bei RT quantitativ mit Phenol.

Versuch 56: Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit iso-Propylamin

Zu 0,26 g (0,75 mmol) ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 2 ml Pentan gibt man 0,13 ml (1,5 mmol) iso-Propylamin. Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 20,3 Hz; 88,2 Hz; 94,5 Hz, 104,8 Hz im Verhältnis 2 : 1 : 1 : 9. Nach dem Abziehen von Pentan, EtNMe₂ und iso-Propylamin sublimiert man das Produkt bei 50°C/ÖV. Ausbeute: 0,73 mmol (97%).

Charakterisierung von iso-Propylaminodimethylsilyl-tri-tert-butyl-silyl-amin:



${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Benzol	20,3; 88,2; 94,5; 104,8	2 : 1 : 1 : 9
CDCl_3	3,0; 81,6; 88,9	2 : 1 : 10

${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem.Verschiebung: 2,82 ; 22,77 ; 30,41 ; 42,63 ; 28,02

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-4 ; C-5

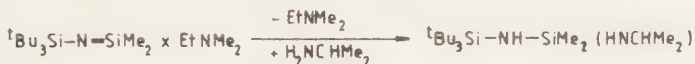
Analysen:	% C	% H	% N
ber.	61,74	12,80	8,47
gef.	63,16	13,14	7,83

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3398 w, 3332 vw (v N-H)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
273	100	(M- ^t Bu) ⁺
217	9	(M- ^t Bu-CH ₃ -C=CH ₂ -CH ₃) ⁺
174	9	(M-2 x ^t Bu-Me ₂ -C=CH ₂) ⁺
158	18	(Me ₂ SiNSiMe ₂ NHCH ₃) ⁺
146	23	(Me ₂ SiNHNSiMe ₂ NH) ⁺
132	27	(H ₂ NSiMe ₂ NHCHMe ₂) ⁺
130	13	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	13	(Me ₂ SiNHCHMe ₂) ⁺
114	10	(Me ₂ SiNCMe ₂) ⁺
100	27	(MeSiNSiMe ₂) ⁺
87	27	(HNSiMe ₂ N) ⁺
73	18	(SiMe ₃) ⁺
57	14	(CMe ₃) ⁺

Ergebnis:

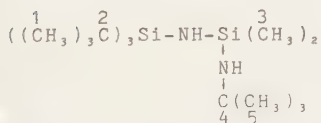


^tBu₃Si-N-SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT quantitativ mit iso-Propylamin.

Versuch 57: Umsetzung von ^tBu₃Si-N-SiMe₂ x EtNMe₂ mit tert-Butylamin

Zu 0,17 g (0,5 mmol) ^tBu₃Si-N-SiMe₂ x EtNMe₂ in 1 ml Pentan gibt man 0,13 ml (1,2 mmol) tert-Butylamin. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 26,2 Hz; 105,5 Hz im Verhältnis 1 : 6. Man zieht das Pentan, EtNMe₂ und das tert-Butylamin ab und sublimiert das Produkt bei 65°C/ÖV. Ausbeute: 0,48 mmol (98%).

Charakterisierung von tert-Butylaminodimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r: 344,74 (C₁₈H₄₄N₂Si₂)
 Farblose zähe Flüssigkeit
 Sdp.: 65°C/ÖV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Benzol	26,1; 105,5	1 : 6
CDCl ₃	7,1; 88,9; 95,5	2 : 9 : 3

¹³C-NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, CDCl₃):

chem.Verschiebung: 4,84 ; 22,82 ; 30,46 ; 33,88

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-5

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	62,71	12,86	8,13
gef.	64,20	12,94	7,16

IR-Spektrum (cm⁻¹): 3385 vw; 3335 vw (ν N-H)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
329	10	(M-Me) ⁺
287	80	(M-Bu) ⁺
230	100	(M-2 ^t Bu) ⁺
158	50	(Me ₂ SiNHSiMeNHCMe) ⁺
132	15	(Me ₂ SiNHSiMeNH ₂) ⁺
131	13	(Me ₂ SiNHSiMe ₂) ⁺
130	28	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
117	15	(MeSiNHSiMeNH ₂) ⁺
116	29	(MeSiNHSiMeNH) ⁺
100	51	(MeSiNSiMe) ⁺
73	28	(SiMe ₃) ⁺
57	88	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl.Zerfallsschritt	elim.Neutralteilchen
186,0	184,3	287-57 → 230	CMe ₃

Ergebnis:

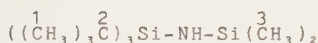


^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT quantitativ mit tert-Butylamin.

Versuch 58: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \cdot x \text{ EtNMe}_2$ mit Anilin

Zu 0,34 g 1 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \cdot x \text{ EtNMe}_2$ in 3 ml Pentan werden 0,18 ml (2 mmol) Anilin gegeben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 25,7 Hz; 97,7 Hz im Verhältnis 1 : 4,5. Man zieht das Pentan, Dimethylethylamin und Anilin ab und sublimiert das Produkt bei $135^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. Ausbeute: 0,86 mmol (88%).

Charakterisierung von Phenylaminodimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-amin:



M_r : 364,72 ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$)

Gelbliche zähe Flüssigkeit

Sdp.: $135^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Benzol	25,7; 97,7	1 : 4,5
CDCl_3	24,2; 88,7; 597,0(m) u. 627,5(m)	6 : 27 : 5

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, CDCl_3):

chem. Verschiebung:	2,38 ; 22,7 ; 30,31 ; 116,6 ; 117,58 ; 129,02
Zuordnung :	C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-5/9 ; C-7 ; C-6/8

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	65,86	11,05	7,68
gef.	65,71	10,80	7,55

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3410 w, 335 w ($\nu \text{ N-H}$); 1602 s ($\nu \text{ C=C}$)

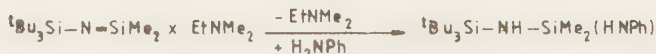
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
307	100	(M- ^t Bu) ⁺
265	6	(M- ^t Bu-CH ₃ -CH=CH ₂) ⁺
249	5	(^t BuMeSiNSiMeNHPh) ⁺
223	5	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ NHPh) ⁺
214	21	(^t Bu ₂ SiNSiMeNH) ⁺
207	18	(Me ₂ SiNSiMeNHPh) ⁺
193	7	(MeSiNHSiMeNHPh) ⁺
172	12	(^t BuMeSiNSiMeNH) ⁺
157	14	(^t BuMeSiNSiMe) ⁺
150	15	(SiMe ₂ NHPh) ⁺
142	5	(^t BuSiNSiMe) ⁺
132	15	(Me ₂ SiNHSiMeNH ₂) ⁺
130	27	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	9	(MeSiNHSiMeNH) ⁺
100	19	(MeSiNSiMe) ⁺
93	28	(H ₂ NPh) ⁺
73	27	(SiMe ₃) ⁺
57	15	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
149,8	149,6	249-56 → 193	H ₂ C=CMe ₂

Ergebnis:



^tBu₃Si-N=SiMe₂ x EtNMe₂ reagiert bei RT quantitativ mit Anilin.

Versuch 59 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von HSi(OEt)₃

20 mg (0,04 mmol) (^tBu₃Si-N)₂-Silatetrazolin und 0,014 ml (0,08 mmol) Triethoxysilan in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 2 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
95,4 (1,6)	^t Bu ₃ SiN ₃	100	C. 2.3.
50,3; 125,5 (0,2; 1,1)	(^t Bu ₃ Si)((EtO) ₂ SiH)NSiMe ₂ (OEt)	(67)	Vers. 59b
10,5; 124,5 (0,1; 0,5)	nicht bekannt*	(33)	-

* Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Isomeres von $(^t\text{Bu}_3\text{Si})((\text{EtO})_2\text{SiH})\text{NSiMe}_2(\text{OEt})$ mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 10,4 Hz; 105,2 Hz (tr, $J=7,2$ Hz); 124,5 Hz; 338,3 Hz (qu, $J=7,2$ Hz); 458 Hz im Verhältnis 6:3:27:2:1. $(^t\text{Bu}_3\text{Si})((\text{EtO})_2\text{SiH})\text{NSiMe}_2(\text{OEt})$ isomerisiert bei 102°C nach 6 Stunden quantitativ zum nicht isolierten Produkt.

Versuch 59 b: Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$

Zu 0,38 g (1,1 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 2 ml Benzol werden 0,22 ml (1,2 mmol) Triethoxysilan gegeben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
185,8 (0,4)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
46,7; 122,1 (0,4; 1,8)	$(\text{EtO})_2\text{SiN}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)(\text{HSi}(\text{OEt})_2)$	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol, EtNMe_2 und Triethoxysilan ab und kristallisiert das Produkt aus Pentan um. Ausbeute: 0,7 mmol (64%).

Charakterisierung von Ethoxydimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-diethoxysilyl-amin:

$(^t\text{Bu}_3\text{Si})((\text{EtO})_2\text{SiH})\text{NSiMe}_2(\text{OEt})$ $M_r: 435,88 (\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{Si}_3)$
Farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS			
Benzol	48,9	; 98,7 (2tr)	; 124,0	; 319,9(qu) ; 327(qu); 458,8
CCl_4	33,7	; 104,7(tr); 107,9(tr)	; 109,8	; 392,2(qu) ; 336,3(qu); 447,3
Zuordnung	:	SiMe_2 ; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$; Si^tBu_3 ; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$; SiH		
Analysen:	% C	% H	% N	
ber.	55,11	11,33	3,21	
	53,36	11,05	3,20	

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2248 s ($\nu \text{ Si-H}$)

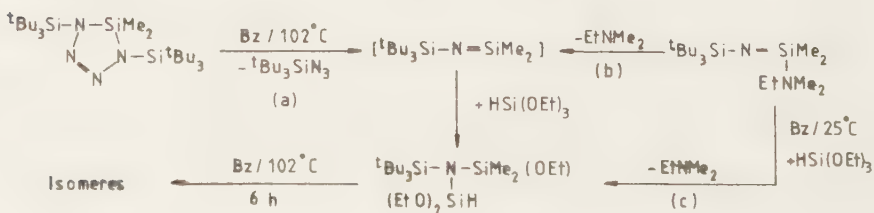
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
435	3	M ⁺
420	6	(M-Me) ⁺
378	100	(M- ^t Bu) ⁺
350	3	(^t Bu ₂ SiNH(SiMe ₂ OEt)SiH(OH)OEt) ⁺
334	5	(^t Bu ₂ SiNH(SiMe ₂ OEt)SiH ₂ OEt) ⁺
332	4	(^t Bu ₂ SiNH(SiMe ₂ OEt)SiOEt) ⁺
304	4	(^t Bu ₂ SiNH(SiMeOEt)SiHO) ⁺
264	11	(MeSiN(SiMe ₂ OEt)SiH(OCH ₂)OEt) ⁺
220	5	((Me ₂ Si) ₂ NHSiH(OCH ₂) ₂) ⁺
206	4	((MeSi) ₂ NHSiH(O)OCH ₂) ⁺
192	10	((Me ₂ Si) ₂ NHSiHO ₃) ⁺
190	6	((Me ₂ Si) ₂ NSiO ₂) ⁺
178	8	(H(CH ₂)O(H)SiHNSiMe ₂ OEt) ⁺
176	6	(H ₂ CO(H)SiNSiMe ₂ OEt) ⁺
164	5	(HO(H)SiNHSiMe ₂ OEt) ⁺
162	6	(O(H)SiNSiMe ₂ OEt) ⁺
74	6	(SiMe ₂ O) ⁺
73	7	(SiMe ₃) ⁺
57	13	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
324,0	324,1	378-28 → 350	CH ₂ =CH ₂
296,0	295,1	378-44 → 334	CH ₂ CH-OH
292,0	291,6	378-46 → 332	EtOH
245,0	244,5	378-74 → 304	EtOEt
183,5	184,4	378-114 → 264	2x ^t Bu

Ergebnis:



Das Silaketimin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ reagiert bei 102°C mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ quantitativ unter Einschubung in die Si-O-Bindung zu $({}^t\text{Bu}_3\text{Si})((\text{EtO})_2\text{SiH})\text{NSiMe}_2(\text{OEt})$. ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ liefert mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ bei RT dasselbe Produkt - hier reagiert offensichtlich das Silaketimin-Aminat direkt (c) mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$.

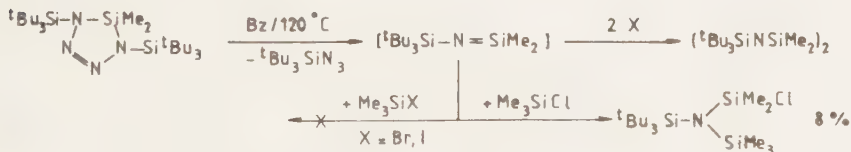
Versuch 60: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Trimethylsilylhalogeniden

Ca. 0,1 mmol ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,3 mmol Me_3SiX (X=Cl, Br, I) in 0,5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 100 Stunden bei 120°C erhitzt. Die ^1H -NMR-Spektren der Thermolysen zeigen folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%Anteil			Charakterisierung
		Me_3SiCl	Me_3SiBr	Me_3SiI	
94,5 (2,1; 1,2; 1,2)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	100	100	C. 2.3.
69,8; 110,1 (0,4;1,9)(0,3;1,2)(0,3;1,2)	$(t\text{Bu}_3\text{SiNSiMe}_2)_2$	(92)	(100)	(100)	Vers.45
18,4; 73,2; 97,9 (klein; 0,2)	nicht bekannt*	(8)	-	-	-

*Diese Signale können der Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})(t\text{Bu}_3\text{Si})\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ zugeordnet werden.

Ergebnis:



Das Silaketimin $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ setzt sich bei 120°C mit Me_3SiX (X=Br, I) nicht um, mit Me_3SiCl reagiert es zu 8% unter Einschlebung in die Si-Cl-Bindung.

Versuch 61 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Propen

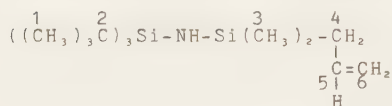
12 mg(0,02 mmol) ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,1 mmol Propen in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 4 Stunden bei 120°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,5 (1,5)	$t\text{-Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
17,4; 100,1 (0,3; 1,5)	$t\text{-Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH=CH}_2)$	(100)	Vers. 61b

Versuch 61 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Propen

0,13 g (0,38 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{ EtNMe}_2$ und 0,8 mmol Propen in 0,8 ml Benzol werden 15 Stunden bei 102°C erhitzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Thermolyse zeigt die quantitative Bildung einer Substanz mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 16,9 Hz; 99,9 Hz im Verhältnis 1 : 4,5. Das Benzol, EtNMe₂ und Propen werden abgezogen und das Produkt aus Pentan umkristallisiert.

Charakterisierung von Propenyldimethylsilyl-tri-tert-butylsilyl-
-amin:



M_r : 313,68 ($C_{17}H_{39}NSi_2$)
 Farblose Kristalle; nicht
 sublimierbar, da sie beim Er-
 hitzen polymerisieren.
 Schmp: $41^\circ C$

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS				
C_6D_6	17,8	; 101,3	; 135,9 u. 144,9(breit);	436,5 u. 449,1(breit);	522,0 (m)
$CDCl_3$	16,1	; 96,9	; 138,2 u. 146,2(breit);	428,7 u. 442,6(breit);	520,3 (m)

Zuordnung : SiMe_2 ; Si^tBu_3 ; $\text{Si-CH}_2\text{-CH=CH}_2$; $-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$; $-\text{CH=CH}_2$

¹³C-NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, CDCl₃):

chem.Verschiebung: 1,83 ; 22,73 ; 27,84 ; 30,34 ; 113,02 ; 135,65

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-4 ; C-1 ; C-6 ; C-5

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	65,09	12,53	4,47
gef.	65,82	11,36	5,62

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3327 w (ν N-H); 1628 s (ν C=C)

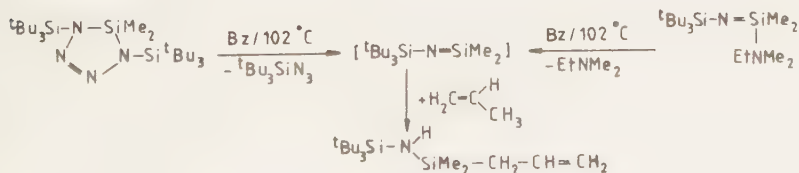
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
273	11	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSi}^t\text{Bu}_3)^+$
256	100	$(\text{M} - ^t\text{Bu})^+$
214	17	$(\text{M} - ^t\text{Bu} - \text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2)^+$
200	17	$(\text{M} - ^t\text{Bu} - \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2)^+$
172	53	$((\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2)^+$
158	18	$(\text{MeSiNHSiMe}^t\text{Bu})^+$
156	8	$((\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2)\text{MeSiNHSiMe}_2)^+$
146	21	$((\text{CH}_2)\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2)^+$
132	54	$(\text{Me}_2\text{HSiNHSiMe}_2)^+$
130	53	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	28	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
73	41	$(\text{SiMe}_3)^+$
57	19	$(\text{CMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
178,8	178,9	$256-42 \longrightarrow 214$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
156,5	156,2	$256-56 \longrightarrow 200$	$\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Ergebnis:



Das Silaketimin $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ reagiert bei 102°C mit Propen quantitativ unter En-Reaktion zu $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)$. Das Produkt polymerisiert beim Erhitzen (das Polymerisationsprodukt ist in Benzol schwerlöslich und liefert ein signalreiches ^1H -NMR-Spektrum).

Anmerkung: $^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ setzt sich bei 102°C mit cis-Buten nicht um.

Versuch 62 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Isobuten

13 mg(0,025 mmol) ($t\text{Bu}_3\text{Si-N}$)₂-Silatetrazolin und 0,1 mmol Isobuten in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 3 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,7 (2,2)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
22,5; 102,6 (0,5; 2,2)	$(t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$	(100)	Vers. 62b

Versuch 62 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ mit Isobuten

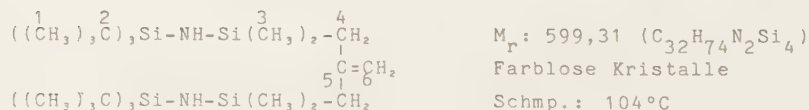
0,16 g(0,4 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{SiMe}_2 \cdot x \text{EtNMe}_2$ und 1 mmol Isobuten in 1,0 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 15 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,3 (0,58)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
25,3; 102,1 (0,5; 2,5)	$(t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$	(96)	s.unten
22,4; 100,4 (klein;0,1)	$t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	(4)	*

* $t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ konnte aus der Reaktionslösung nicht isoliert werden.

Man zieht das Isobuten, Benzol und EtNMe_2 ab und kristallisiert das Produkt aus Pentan um.

Charakterisierung von 1,3-Bis(tri-tert-butylsilylaminodimethylsilyl)-isobuten:



¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS
C ₆ D ₆	28,8 ; 104,8 ; 156,6 ; 418,5
CDCl ₃	19,1 ; 95,7 ; 144,3 ; 401,2
Zuordnung :	SiMe ₃ ; Si ^t Bu ₃ ; (Si-CH ₂ -) ₂ ; C=CH ₂

¹³C-NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, CDCl₃):

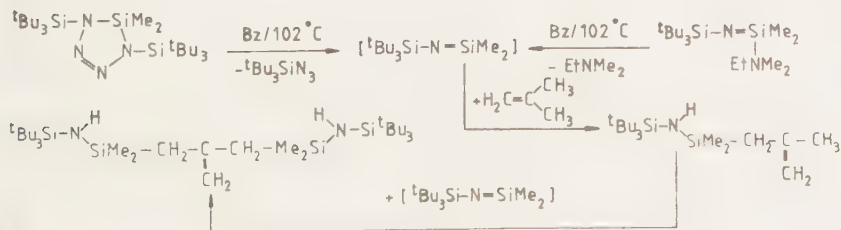
chem. Verschiebung:	3,13 ; 22,80 ; 30,37 ; 32,19 ; 106,29 ; 146,71
Zuordnung :	C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-4 ; C-6 ; C-5

IR-Spektrum (cm⁻¹): 3280 s (ν N-H); 1610 s (ν C=C)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
556	16	(M-CH ₃ -CH=CH ₂) ⁺
282	41	(^t Bu ₂ MeSiNMe ₂ SiCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂) ⁺
280	100	(^t Bu ₂ MeSiNMe ₂ SiCHC(CH)=CH) ⁺
238	7	(^t BuMe ₂ SiNMe ₂ SiCHC(CH)=CH) ⁺
227	10	(^t BuMeSiNHMe ₂ SiCH ₂ C(CH ₃)=CH ₂) ⁺
224	17	(^t BuMeSiNMe ₂ SiCHC(CH)=CH ₂) ⁺
186	10	(^t BuMeSiNMe ₂ SiCH ₂) ⁺
172	17	(^t BuMeSiNMe ₂ Si) ⁺
170	7	((Me ₂ SiCH ₂) ₂ C=CH ₂) ⁺
156	10	(Me ₂ SiCH ₂ CCH ₂ SiMe ₂) ⁺
130	72	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
125	8	(HNMe ₂ SiCHC(CH ₃)=CH ₂) ⁺
100	33	(SiMe ^t Bu) ⁺
73	52	(SiMe ₂ NH) ⁺
57	27	(CMe ₃) ⁺

Ergebnis:



Das Silaketimin $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ reagiert bei 102°C mit Isobuten hauptsächlich zu $(t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{C=CH}_2$. Das erste En-Reaktionsprodukt $t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2\text{C=CH}_2$ setzt sich weiter mit $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ zu $(t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{CH}_2)_2\text{C=CH}_2$ um.

Versuch 63 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Benzophenon

42 mg (0,80 mmol) $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin und 48 mg (0,26 mmol) Benzophenon in 0,8 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr eine Stunde bei 102°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,8 (2,2)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
45,9; 101,6 (0,5; 1,1)	$t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$	(50)	Lit. 36
104,5 (1,1)	$\text{Ph}_2\text{C=N-Si}^t\text{Bu}_3$	(50)	Vers. 63b

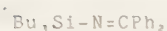
Versuch 63 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Benzophenon

Zu 0,42 g (1,22 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 3 ml Benzol werden 0,23 g (1,26 mmol) Benzophenon gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,3 (0,3)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
45,9; 101,6 (0,3; 0,7)	$t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$	(50)	Lit. 36
104,5 (0,7)	$\text{Ph}_2\text{C=N-Si}^t\text{Bu}_3$	(50)	s. unten

Man zieht das Benzol, Benzophenon und das Addukt $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$ bis $90^\circ\text{C}/\text{HV}$ vollständig ab und sublimiert bei $105^\circ\text{C}/\text{HV}$ $\text{Ph}_2\text{C=N-Si}^t\text{Bu}_3$. Ausbeute: 0,47 mmol (39%).

Charakterisierung von N-Tri-tert-butylsilyl-benzophenonimin:



M_r : 379,66 ($\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{NSi}$)

Gelbleuchtende Kristalle

Sublp.: 105°C ; Schmp.: 98°C

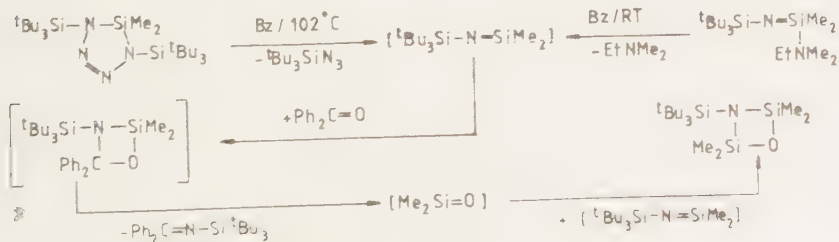
Analysen:	% C	% H	% N
ber.	79,01	9,81	3,69
gef.	75,98	9,04	3,54

Massenspektrum (70 eV):

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
244,0	243,5	322-42 $\longrightarrow$ 280	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
176,0	175,9	322-84 $\longrightarrow$ 238	2 x $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
76,7	67,6	238-103 $\longrightarrow$ 135	$\text{Ph} + \text{HC}\equiv\text{CH}$

Ergebnis:



Das Silaketimin $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ reagiert quantitativ mit Benzophenon unter (2+2)-Cycloaddition zum instabilen Vierring $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$. Das bei der Thermolyse des Cycloaddukts $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Ph}_2\text{C=O}$ entstandene Silaketon $\text{Me}_2\text{Si=O}$ reagiert mit $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ quantitativ unter einer weiteren (2+2)-Cycloaddition zu $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{Me}_2\text{Si=O}$.

Versuch 64 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Me_2SiN_3

20 mg (0,04 mmol) $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin und 0,01 ml (0,07 mmol) Trimethylsilylazid in 0,4 ml Benzol werden eine Stunde bei 102°C in einem abgeschlossenen NMR-Rohr erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,8 (2,3)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
22,7; 31,0; 110,1 (0,7; 0,5; 2,3)	$((\text{Me}_3\text{Si})(t\text{Bu}_3\text{Si}))$ -Silatetrazolin	(100)	Vers. 64b

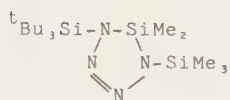
Versuch 64 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Trimethylsilylazid

Zu 0,26 g (0,75 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 2 ml Benzol gibt man 0,11 ml (0,83 mmol) Trimethylsilylazid. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,1 (0,3)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
21,8; 30,3; 108,7 (0,4; 0,3; 1,3)	$((\text{Me}_3\text{Si})(t\text{Bu}_3\text{Si}))$ -silatetrazolin	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol, EtNMe_2 und Me_2SiN_3 ab und kristallisiert das Produkt aus Ether um. Ausbeute: 0,44 mmol (59%).

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-tri-tert-butylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 386,81 ($\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_3$)

Farblose Kristalle

Schmp.: 76°C

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
Benzol	21,8; 30,3; 108,7	3 : 2 : 9
CCl_4	25,4; 36,1; 104,7	3 : 2 : 9

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	52,79	10,94	14,48
gef.	51,61	10,06	13,85

IR-Spektrum (cm^{-1}): 1100 s (v N-N)

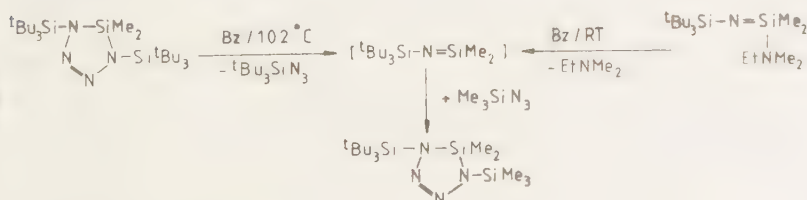
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
329	11	$(\text{M} - \text{tBu})^+$
214	100	$(\text{Me}_2\text{SiNSi}^+\text{tBu}_2)^+$
172	9	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}^+\text{tBu})^+$
130	49	$(\text{Me}_2\text{Si}^+\text{tBuNSiMe}_2)^+$
100	21	$(\text{SiMe}^+\text{tBu})^+$
73	26	$(\text{SiMe}_3)^+$
57	11	$(\text{CMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
280,0	280,4	$386-57 \longrightarrow 329$	tBu
138,5	138,2	$214-42 \longrightarrow 172$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
98,0	98,2	$172-42 \longrightarrow 130$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ergebnis:



Das Silaketimin $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2$ reagiert mit Me_3SiN_3 quantitativ unter (2+3)-Cycloaddition zu $((\text{Me}_3\text{Si})(t\text{Bu}_3\text{Si}))$ -Silatetrazolin.

Versuch 65 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$

16 mg(0,03 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und 10 mg(0,05 mmol) $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$ in 0,4 ml Benzol werden in einem NMR-Rohr 3 Stunden bei 90°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
95,0 (2,1)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
6,8; 35,6; 98,6; 110,1 (0,2; 0,4; 1,4; 2,1)	$((t\text{Bu}_3\text{MeSi})(t\text{Bu}_3\text{Si}))$ -Silatetrazolin	(100)	Vers.65b

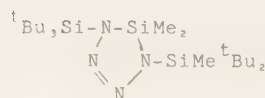
Versuch 65 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiN=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$

Zu 0,22 g(0,6 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N=SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ in 1,5 ml Benzol gibt man 0,14 g(0,7 mmol) Di-tert-butyl-methyl-azidosilan. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,1 (0,4)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
6,1; 34,4; 97,2; 108,7 (0,2; 0,4; 1,2; 1,8)	$((t\text{Bu}_3\text{MeSi})(t\text{Bu}_3\text{Si}))$ -Silatetrazolin	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol, EtNMe_2 und $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$ ab und kristallisiert das Produkt in Ether um. Ausbeute: 0,4 mmol (63%).

Charakterisierung von 5,5-Dimethyl-1-di-tert-butylmethylsilyl-4-tri-tert-butylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin:



M_r : 470,97 ($\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Si}_3$)

Farblose Kristalle

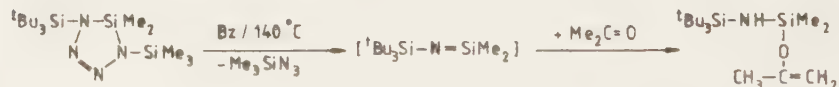
Schmp.: 107°C

Versuch 66: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-4-tert-butylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aceton

0,13 g (0,33 mmol) ((Me₃Si)(^tBu₃Si))-Silatetrazolin und 0,1 ml (1,3 mmol) Aceton in 1 ml Benzol werden 15 Stunden bei 140°C in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-4,6 (0,4)	Me ₃ SiN ₃	100	C. 2.3.
27,9; 102,8 (0,3; 1,2)	(MeH ₂ C=CO)Me ₂ SiNHSi ^t Bu ₃	(100)	Vers. 47

Ergebnis:



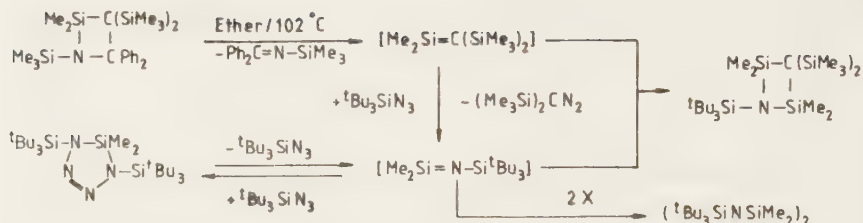
Bei der Thermolyse von ((Me₃Si)(^tBu₃Si))-Silatetrazolin entsteht ausschließlich das Silaketimin Me₂Si=N-Si^tBu₃, das quantitativ mit Aceton abgefangen wird.

Versuch 67: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1-di-tert-butylmethylsilyl-4-tri-tert-butylsilyl-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Aceton

0,14 g (0,3 mmol) ((^tBu₂MeSi)(^tBu₃Si))-Silatetrazolin und 0,1 ml (1,3 mmol) Aceton in 1 ml Benzol werden 5 Stunden bei 130°C in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,53; 80,6 (1,3; 0,2)	^t Bu ₂ MeSiN ₃	100	C. 2.4.3.
27,1; 102,1 (1,9; 0,4)	(MeCH ₂ =C=O)Me ₂ SiNHSi ^t Bu ₃	(100)	Vers. 47

Ergebnis:



Das bei der Thermolyse von Silaazetidin entstandene Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert zu 65% mit tBu_3SiN_3 und zu 25% mit $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$. Das Silaketimin $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ und tBu_3SiN_3 entstehen gleichzeitig bei der Thermolyse von $(\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin. $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ dimerisiert zu 63%, setzt sich zu 12% mit tBu_3SiN_3 zum $(\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin und zu 25% mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Vierring $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ um.

Versuch 69 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB)

15 mg (0,03 mmol) $(\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N})_2$ -Silatetrazolin und 0,03 ml (0,3 mmol) Dimethylbutadien in 0,4 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 2 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,5 (2,4)	tBu_3SiN_3	100	C. 2.3.
24,7; 102,0 (0,5; 2,4)	$\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{DMB}$	(100)	Vers. 69b

Versuch 69 b: Umsetzung von $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB)

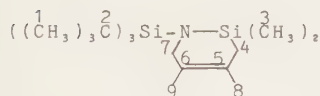
0,03 g (0,8 mmol) $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ und 0,2 ml (1,6 mmol) Dimethylbutadien in 1 ml Benzol werden in einem NMR-Rohr 5 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt

folgende Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem.Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,5 (0,4)	EtNMe ₂	100	C. 2.3.
22,7; 100,1 (0,4; 1,8)	^t Bu ₃ Si-N=SiMe ₂ x DMB	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol EtNMe₂ und Dimethylbutadien ab und sublimiert das Produkt bei 145°C/ÖV. Ausbeute: 0,48 mmol (60%).

Charakterisierung von 1,1,3,4-Tetramethyl-6-tri-tert-butylsilyl-1-sila-6-aza-3-cyclohexen:



M_r: 353,74 (C₂₀H₄₃NSi₂)

Farblose zerfließende Kristalle

Sublp.: 145°C/ÖV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
C ₆ D ₆	23,3; 101,0; 166,3; 434,1/446,1/451,9/460,7	6 : 27 : 6 : 4
CDCl ₃	17,3; 95,0; 166,7/171,6(breit); 432,4/450,7/459,0(breit)	6 : 27 : 6 : 4

¹³C-NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C₆D₆):

chem.Verschiebung: 3,0 ; 22,76 ; 21,7/26,5 ; 30,34 ; 110,85/114,20 ; 143,49/145,64

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-8/C-9 ; C-1 ; C-4/C-7 ; C-5/C-6

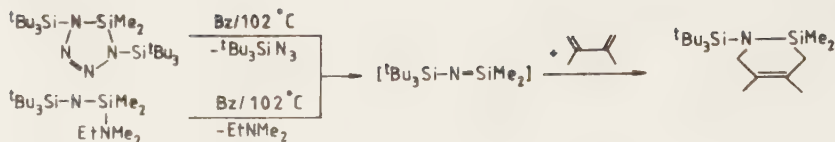
IR-Spektrum (cm⁻¹): 1588 s (ν C=C)

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	67,91	12,25	3,96
gef.	72,19	12,78	4,38

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
184	14	((CH)MeSiNSiMe ^t Bu(CH ₂)) ⁺
158	100	((CH ₂)Me ₂ SiNSiMe ₂ (CH ₂)) ⁺
142	20	((CH)MeSiNSiMe ₂ (CH ₂)) ⁺
100	58	((CH ₂)Me ₂ SiNCH ₂) ⁺
99	15	((CH ₂)Me ₂ Si-NCH) ⁺
73	24	(SiMe ₃) ⁺

Ergebnis:



Das Silaketimin $t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2$ reagiert bei 102°C mit Dimethylbutadien quantitativ unter (2+4)-Cycloaddition.

Anmerkung: $t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2$ setzt sich bei 102°C mit Butadien nicht um.

Versuch 70 a: Thermolyse von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin in Gegenwart von Cyclopentadien (CPD)

30 mg (0,06 mmol) $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2$ -Silatetrazolin und 0,014 ml (0,17 mmol) Cyclopentadien in 0,5 ml Benzol werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 2 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyse zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,5 (2,2)	$t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	100	C. 2.3.
93,9; 96,2 (0,5; 2,2)	$t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{CPD}$	(100)	Vers. 70b

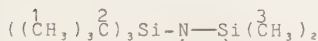
Versuch 70 b: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ mit Cyclopentadien (CPD)

0,25 g (0,7 mmol) $t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{EtNMe}_2$ und 0,15 ml (1,5 mmol) Cyclopentadien in 1 ml Benzol werden in einem NMR-Rohr 5 Stunden bei 102°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
186,3 (0,8)	EtNMe_2	100	C. 2.3.
23,2; 94,5 (0,8; 3,0)	$t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2 \times \text{CPD}$	(100)	s. unten

Man zieht das Benzol, EtNMe_2 und Cyclopentadien ab und kristallisiert das Produkt aus Pentan um. Ausbeute

Charakterisierung von 2-Dimethylsila-3-tri-tert-butylaza-bicyclo-(2,2,1)-5-hepten:



M_r : 337,7 ($\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{NSi}_2$)

Farblose Kristalle, luftempfindlich

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
C_6D_6	23,0; 95,2; 99,1; 586,9; 592,1	6 : 27 : 2 : 1 : 1

^{13}C -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 3,21 ; 23,04 ; 30,55 ; 130,57 ; 134,02

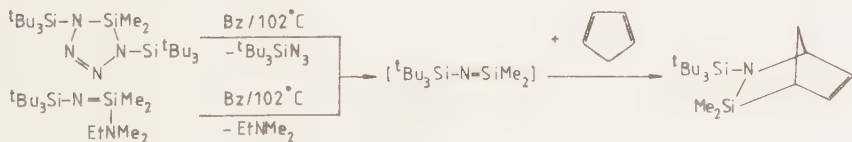
Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-1 ; C-5 ; C-6

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	67,58	11,64	4,15
gef.	63,39	11,62	4,01

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
280	100	$(\text{M} - \text{tBu})^+$
214	6	$(\text{Me}_2\text{SiNSi}^{\text{tBu}_2})^+$
196	11	$(\text{M} - \text{tBu} - 2 \times \text{CH}_3 - \text{CH}=\text{CH}_2)^+$
100	23	$(\text{SiMe}^{\text{tBu}})^+$
73	20	$(\text{SiMe}_3)^+$
57	75	$(\text{CMe}_3)^+$

Ergebnis:



Das Silaketimin $\text{tBu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2$ reagiert bei 102°C mit Cyclopentadien quantitativ unter (2+4)-Cycloaddition.

Versuch 71 a: Konkurrenzreaktionen mit $\text{Me}_3\text{Si-N=SiMe}_2$

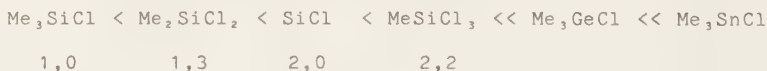
Die Durchführung der Konkurrenzversuche erfolgt analog den Einschleibungsreaktionen: Zur (Me_3Si) -Silatriazolinlösung in Ether werden bei -30°C die zwei konkurrierenden Chloride getropft. Dann läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf RT kommen und nimmt $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösungen auf.

Das Konkurrentverhältnis Fänger A : Fänger B wählt man so, daß durch eine höhere Konzentration des weniger reaktiven Partners der Reaktionsunterschied ausgeglichen wird. Die Ausbeuten werden in zwei verschiedenen Lösungsmitteln (Ether und Benzol) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.

Fänger		Mol A : Mol B	% A-Prod.	% B-Prod.	Reaktivität A : B
A	B				
Me_3SiCl	Me_2SiCl_2	6 : 2	69,4	30,6	1 : 1,32
Me_2SiCl_2	SiCl	4 : 2	57,0	43,0	1 : 1,51
SiCl	MeSiCl_3	3 : 2	57,9	42,1	1 : 1,10
MeSiCl_3	Me_3GeCl	6 : 2	0	100	sehr klein
Me_3GeCl	Me_3SnCl	3 : 2	0	100	sehr klein

Ergebnis:

Relative Reaktivitäten bezogen auf Me_3SiCl (= 1):



Versuch 71 b: Konkurrenzreaktionen mit $t\text{Bu}_3\text{Si-N-SiMe}_2$ aus $(t\text{Bu}_3\text{Si-N})_2\text{-Silatetrazolin}$

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0.1 mmol von 5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-5-sila-1,2,3,4-tetrazolin und 0,5 mmol Fänger A sowie 0,5 mmol Fänger B in je 0,5 ml Benzol 2 Stunden bei 102°C erhitzt. Die Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen sind tabellarisch zusammengefasst (Tab.).

Versuch	Fänger A	Fänger B	% Produkt + A	% Si-N- + B	Reaktivität A : B
a	MeOH	EtOH	50	50	1 : 1
b	MeOH	Me_2HCOH	57	43	1,32 : 1
c	MeOH	Me_3COH	59	41	1,44 : 1
d	MeOH	PhOH	59	41	1,44 : 1
e	Me_3COH	PhOH	50	50	1 : 1
f	PhNH_2	Me_2HCNH_2	53	47	1,14 : 1
g	PhNH_2	PhOH	57	43	1,32 : 1
h	Me_3CNH_2	Me_3COH	56	44	1,26 : 1
i	PhNH_2	Me_3CNH_2	52	48	1,07 : 1
j	MeOH	PhNH_2	54	46	1,17 : 1
k	MeOH	Me_3CNH_2	56	44	1,26 : 1
l			70	30	2,33 : 1

Ergebnis:

Relative Reaktivitäten in % bezogen auf MeOH (= 100):

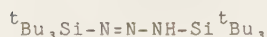
MeOH	EtOH	PhNH_2	Me_3CNH_2	Me_2HCNH_2	Me_2HCOH	Me_3COH	PhOH
100	100	87	81	76	75	69	69

Versuch 72: Umsetzung von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Tri-tert-butylsilylazid

Zu 0,59 g (2,4 mmol) Tri-tert-butylsilylazid in 5 ml THF werden bei RT 2,4 mmol Tri-tert-butylsilylnatrium in 10 ml THF getropft. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signal (chem. Verschiebung (90 MHz) in H_2O , iTMS, THF) bei 102,0 Hz. Es handelt sich um das Zwischenprodukt $t\text{Bu}_3\text{Si-N}_3\text{-Si}^t\text{Bu}_3\text{Na}$. Man tropft zu der Reaktionslösung 0,1 ml (2,5 mmol) Methanol (Schwächung der gelben Farbe, leichte Niederschlagsbildung).

Laut ^1H -NMR-Spektrum entsteht quantitativ eine Verbindung mit Signal bei 106,1 Hz (in THF). Nach Abziehen des Lösungsmittels gibt man zum gelblichen Rückstand 15 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Das Pentan wird abgezogen und der Rückstand bei 110°C sublimiert. Aus der Pentanlösung des Sublimats kristallisiert 1,7 mmol (71%) reines 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)triazin.

Charakterisierung von 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)triazin:



M_r : 441,88 ($\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{Si}_2$)

Blaßgelbe Kristalle

Schmp.: 139-140°C; Sublp.: 110°C/HV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	104,2; 107,2	1 : 1
Toluol	101,1; 112,3	1 : 1
C_6D_6	102,9; 114,5; 759,8	27 : 27 : 1
CCl_4	104,0; 729,8	54 : 1

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	65,23	12,55	9,51
gef.	64,17	11,93	9,33

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3238 vw (ν NH); 1056 s (ν N-N)

UV-Spektrum: λ_{max} . (Hexan) = 38,600 cm^{-1} (ϵ = 15,900) und
26,050 cm^{-1} (ϵ = 60)

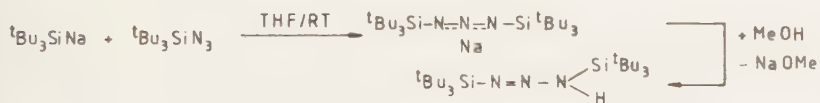
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion
356	2	(M-H-2 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) ⁺
314	0,5	(M-H-3 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) ⁺
272	1	(M-H-4 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) ⁺
199	4	(Si^tBu_3) ⁺
158	2	($\text{Me}_2\text{SiN}_3\text{SiMe}_2$) ⁺
146	2	($\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2$) ⁺
115	53	(Me_3SiN_3) ⁺
73	100	(SiMe_3) ⁺
59	5	(Me_2SiH) ⁺
57	4	(CMe_3) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
289,0	288,0	440-84 $\longrightarrow$ 356	2 x CH ₃ CH=CH ₂
278,0	276,9	356-42 $\longrightarrow$ 314	CH ₃ CH=CH ₂
236,0	235,6	314-42 $\longrightarrow$ 272	CH ₃ CH=CH ₂
208,2	207,8	356-84 $\longrightarrow$ 272	2 x CH ₃ CH=CH ₂

Ergebnis:

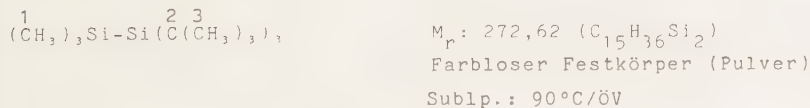


Das Tri-tert-butylsilylnatrium setzt sich mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ quantitativ zum Natriumtriazenid ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}_3\text{-Si}^t\text{Bu}_3\text{Na}$ um, das mit MeOH weiter zum Silyltriazin ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N=N-NHSi}^t\text{Bu}_3$ reagiert.

Versuch 73: Umsetzung von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Trimethylsilylazid in THF

Zu 0,66 ml (5,0 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml THF werden bei RT 4,5 mmol Tri-tert-butylsilylnatrium in 12 ml THF getropft. Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF) bei 24,6 Hz; 105,9 Hz im Verhältnis 1 : 3. Nach Abziehen des Lösungsmittels gibt man zum farblosen Rückstand 20 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Das Pentan wird abgezogen und durch Sublimation bei 90°C (ÖV gewinnt man 4,1 mmol (91%) reines 1,1,1-Tri-tert-butyl-2,2,2-trimethyl-disilan.

Charakterisierung von 1,1,1-Tri-tert-butyl-2,2,2-trimethyl-disilan:



${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	24,6; 105,9	1 : 3
Benzol	27,1; 105,0	1 : 3
CCl ₄	23,2; 104,2	1 : 3

^{13}C -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 3,44 ; 23,76 ; 31,60

Zuordnung : C-1 ; C-2 ; C-3

^{29}Si -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: -19,05 ; 2,67

Zuordnung : SiMe_3 ; Si^{tBu}

Analysen:	% C	% H
ber.	66,08	13,31
gef.	65,95	13,36

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
215	11	$(\text{M} - \text{tBu})^+$
173	2	$(\text{tBuMeSiSiMe}_3)^+$
131	6	$(\text{Me}_2\text{SiSiMe}_3)^+$
127	10	$(\text{Me}_3\text{CSiMe}_2)^+$
115	10	$(\text{Me}_2\text{SiSi}(\text{CH}_2)\text{Me})^+$
101	6	$(\text{MeSiSiMe}_2)^+$
99	7	$(\text{Me}_3\text{CSiCH}_2)^+$
85	16	$(\text{MeSiSiCH}_2)^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	11	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	3	$(\text{CMe}_3)^+$

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
170,0	169,9	272- 57 $\longrightarrow$ 215	tBu
139,0	139,2	215- 42 $\longrightarrow$ 173	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
108,0	107,9	159- 28 $\longrightarrow$ 131	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
80,0	79,8	215- 84 $\longrightarrow$ 131	2 x $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
77,0	77,2	127- 28 $\longrightarrow$ 99	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
61,5	61,5	215-100 $\longrightarrow$ 115	2 x $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ + CH_4

Ergebnis:

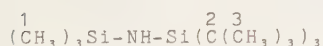


Das Tri-tert-butylsilylnatrium setzt sich mit Me_3SiN_3 in THF quantitativ zu $\text{tBu}_3\text{Si-SiMe}_3$ um.

Versuch 74: Umsetzung von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Trimethylsilylazid in Pentan

Zu 1 ml (7,6 mmol) Trimethylsilylazid in 10 ml Pentan bei -25°C werden 7,2 mmol Tri-tert-butylsilylnatrium in 15 ml Pentan getropft (Niederschlagsbildung und Schwächung der gelben Farbe der $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ -Lösung). Man lässt das Reaktionsgemisch langsam auf RT kommen. Bei ca. -10°C beobachtet man Gasentwicklung, Niederschlagsbildung und Entfärbung der gelblichen Reaktionslösung. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 32,7 Hz; 122,6 Hz im Verhältnis 1 : 3 (die Signale werden dem Zwischenprodukt $\text{Me}_3\text{Si-NNa-Si}^t\text{Bu}_3$ zugeordnet). Man tropft bei RT zur Reaktionsmischung 0,32 ml (8,0 mmol) Methanol. Laut ^1H -NMR-Spektrum (in Benzol) bildet sich quantitativ eine Verbindung mit Signalen bei 17,6 Hz; 100,3 Hz im Verhältnis 1 : 3. Nach Abfritten der Pentanlösung wird das Pentan abgezogen und das Produkt ($t\text{Bu}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$) bei 85°C/ÖV sublimiert. Ausbeute: 5,8 mmol (83%).

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-trimethylsilyl-amin:



M_r : 287,64 ($\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{NSi}_2$)

Farbloser Festkörper

Schmp.: 74°C; Sublp.: 85°C/ÖV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	14,6; 99,6	1 : 3
Benzol	17,6; 100,3	1 : 3
CCl_4	12,7; 97,4	1 : 3

^{13}C -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 3,83 ; 22,85 ; 30,72

Zuordnung : C-1 ; C-2 ; C-3

^{29}Si -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 1,95 ; 6,34

Zuordnung : SiMe_3 ; Si^tBu_3

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	62,63	12,96	4,87
gef.	63,13	12,79	4,39

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3325 vw (v NH)

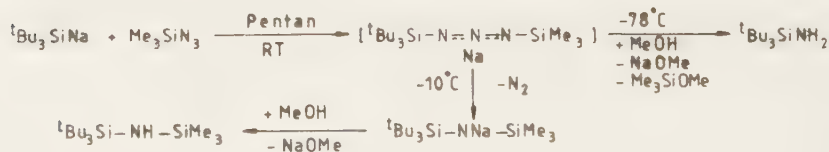
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
272	3	(M-Me) ⁺
230	44	(M-Bu) ⁺
188	22	(t-BuMeSiNHSiMe ₃) ⁺
158	3	(t-BuSiNHSiMe ₂) ⁺
146	100	(Me ₂ SiNHSiMe ₃) ⁺
132	9	(Me ₂ SiNHSiMe ₂ H) ⁺
130	18	(Me ₂ SiNSiMe ₂) ⁺
116	14	(Me ₂ SiSiMe ₂) ⁺
102	5	(MeSiNHSiMeH) ⁺
100	8	(MeSiNSiMe) ⁺
73	32	(SiMe ₃) ⁺
59	8	(Me ₂ SiH) ⁺
57	14	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
154,0	153,7	230- 42 $\longrightarrow$ 188	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
113,5	113,4	188-42 $\longrightarrow$ 146	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
92,8	92,7	230- 2 x 42 $\longrightarrow$ 146	2 x $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

Ergebnis:



Bei der Reaktion von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Me_3SiN_3 in Pentan entsteht quantitativ zunächst das bis -10°C stabile Natriumtriazenid ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}_3\text{Na-SiMe}_3$, das unter N_2 -Eliminierung zu ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-SiMe}_3$ thermolysiert. ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-SiMe}_3$ reagiert mit MeOH zum Disilazan ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$.

Anmerkung: Das Natriumtriazenid ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N}_3\text{Na-SiMe}_3$ setzt sich bei -78°C mit MeOH quantitativ zu ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ ⁵⁹⁾ um.

Versuch 75: Umsetzung von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Dimethyl-
-diazidosilan in THF

Zu 0,54 g (4 mmol) Dimethyl-diazidosilan in 5 ml THF werden bei RT 3,8 mmol Tri-tert-butylsilylnatrium in 10 ml THF getropft (Niederschlagsbildung). Das ¹H-NMR-Spektrum der farblosen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF):

chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
49,1; 109,8 (1,9; 0,4)	$t_{\text{Bu}_3\text{Si-Me}_2\text{SiN}_2}$	93	s. unten
106,0 (0,14)	$t_{\text{Bu}_3\text{SiN}_3}$	7	C. 2.3.

Nach Abziehen des Lösungsmittels gibt man zum farblosen Rückstand 20 ml Pentan und frittet die Pentanlösung ab. Pentan und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ werden bis $60^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ abgezogen. Das Produkt sublimiert man bei $100^\circ\text{C}/\text{ÖV}$. Ausbeute: 2,4 mmol (60%).

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-dimethyl-azidosilan:

$$^t\text{Bu}_3\text{Si-SiMe}_2\text{-N}_3$$
$$M_r: 299,59 \text{ (C}_{14}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_2\text{)}$$

Farblose Kristalle

Schmp. : 245 °C

Sublp.: 100 °C/ÖV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	48,9; 108,7	1 : 4,5
Benzol	32,9; 99,6	1 : 4,5

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	56,13	11,10	14,02
gef.	52,64	9.74	13.90

IR-Spektrum (cm^{-1}): 2123 vs (ν_{as} N_3)

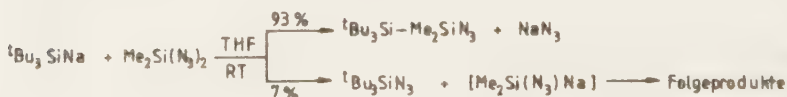
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
257	2	(^t Bu ₃ SiSiMe ₂) ⁺
242	4	(^t Bu ₂ SiSiMe ₂ N ₃) ⁺
214	7	(^t Bu ₂ SiSiMe ₂ N) ⁺
172	16	(^t BuMeSiSiMe ₂ N) ⁺
158	3	(^t BuMeSiSiMe ₂) ⁺
142	4	(^t BuSiSiMeN) ⁺
130	100	(Me ₂ SiSiMe ₂ N) ⁺
116	10	(Me ₂ SiSiMe ₂) ⁺
115	4	(Me ₂ SiSiMeN) ⁺
100	37	(MeSiSiMeN) ⁺
99	3	(Me ₃ CSiCH ₂) ⁺
86	5	(MeSiSiMe) ⁺
85	5	(Me ₂ CSiMe) ⁺
73	45	(SiMe ₃) ⁺
70	5	(MeCSiMe) ⁺
59	13	(Me ₂ SiH) ⁺
57	11	(CMe ₃) ⁺

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
189,0	189,2	242-28 → 214	N ₂
153,5	153,2	299-85 → 214	^t Bu + N ₂
138,5	138,2	214-42 → 172	CH ₃ CH=CH ₂
97,0	97,1	257-99 → 158	^t Bu + CH ₃ CH=CH ₂
78,8	79,0	214-84 → 130	2 x CH ₃ CH=CH ₂

Ergebnis:



Tri-tert-butylsilylnatrium setzt sich mit Me₂Si(N₃)₂ zu ^tBu₃Si-Me₂SiN₃ (93%) und zu ^tBu₃SiN₃ (7%) um.

Versuch 76: Umsetzung von Tri-tert-butylsilylnatrium mit Chlor-di-tert-butyl-azidosilan

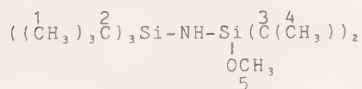
Zu 0,78 g (3,5 mmol) Chlor-di-tert-butyl-azidosilan in 10 ml Pentan bei -40°C werden 3,5 mmol Tri-tert-butylsilylnatrium in 15 ml Pentan getropft (Gasentwicklung, Niederschlagsbildung und Entfärbung der grünlichen ^tBu₃SiNa-Lösung). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz,

iTMS, Benzol) bei 104,9 Hz; 130,1 Hz; 326,9 Hz im Verhältnis 18:27:4. Diese Signale werden der Verbindung $t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl} \times \text{THF}$ zugeordnet. Zur Isolierung des in Pentan schwerlöslichen Produktes wird die Pentanlösung abgefrittet und das Produkt zweimal mit unkondensiertem Pentan gewaschen. Die Verbindung ist bis 180°C in Benzol stabil - das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Thermolyse bei 190°C enthält 9 Signale. Zur Charakterisierung des Produkts wurden Reaktionen mit Methanol und Trimethylammoniumchlorid durchgeführt.

Versuch 76 a: Umsetzung mit Methanol

Zur Suspension der wie oben beschrieben gebildeten Verbindung (3,1 mmol) in 30 ml Pentan werden bei RT 0,13 ml (3,2 mmol) Methanol in 3 ml Pentan getropft. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale (chem.Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 103,5 Hz; 112,3 Hz; 311,0 Hz Im Verhältnis 6:9:1. Die Pentanlösung wird abgefrittet und das Pentan abgezogen. Durch die Sublimation des Rückstandes bei 125°C/ÖV werden 2,23 mmol (72%) $t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu(OMe)}$ erhalten.

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-di-tert-butyl-methoxy-silyl-amin:



M_r : 387,8 ($\text{C}_{21}\text{H}_{49}\text{NOSi}_2$)

Farblose Kristalle

Schmp.: 140°C Sublp.: 125°C/ÖV

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	100,8; 105,4	2 : 3
Benzol	102,8; 111,6; 311,3	6 : 9 : 1

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 23,11 ; 23,75 ; 29,83 ; 31,29 ; 59,60

Zuordnung : C-3 ; C-2 ; C-4 ; C-1 ; C-5

$^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: -6,27 ; 7,16

Zuordnung : $\text{MeOSi}^t\text{Bu}_2$; Si^tBu_3

Analysen:	% C	% H	% N
	ber. 65,04	12,74	3,61
	gef. 63,65	11,85	3,57

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3320 vw (ν NH)

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
330	100	$(\text{M}-\text{tBu})^+$
288	15	$(\text{M}-\text{tBu}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)^+$
246	2	$(\text{M}-\text{tBu}-2 \times \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)^+$
216	11	$(\text{M}-3 \times \text{tBu})^+$
188	2	$(\text{MeO}-\text{tBu}_2\text{SiNH})^+$
174	3	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}(\text{tBu})\text{Me})^+$
172	3	$(\text{Me}-\text{tBu}_2\text{SiNH})^+$
162	6	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}(\text{OMe})\text{Me})^+$
146	4	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2)^+$
132	11	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiOMe})^+$
131	6	$(\text{Me}_2\text{SiNSiOMe})^+$
130	11	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	11	$(\text{MeSiNSiMe})^+$
99	13	$(\text{Me}_2\text{CSiCH}_2)^+$
89	39	$(\text{Me}_2\text{SiOMe})^+$
75	20	$(\text{MeOSiNH})^+$
73	24	$(\text{Me}_2\text{Si})^+$
57	43	$(\text{CMe}_3)^+$

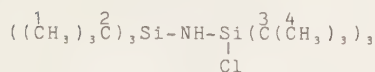
Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
251,2	251,3	$330-42 \longrightarrow 288$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
210,2	210,1	$288-42 \longrightarrow 246$	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Versuch 76 b: Umsetzung mit Trimethylammoniumchlorid

Zu einer Suspension der wie oben beschrieben gebildeten Verbindung (11,3 mmol) in 100 ml Pentan werden 1,12 g (11,7 mmol) Trimethylammoniumchlorid gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung einer Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) bei 104,0 Hz; 108,9 Hz im Verhältnis 2:3. Die Pentanlösung wird abgefrittet und das Pentan abgezogen. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Sublimation bei 85°C/HV 10,6 mmol (94%) reines Tri-tert-butylsilyl-chlor-di-tert-butylsilyl-amin.

Charakterisierung von Tri-tert-butylsilyl-chlor-di-tert-butylsilyl-amin:



M_r : 392,22 ($\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{ClNSi}$)

Farblose Kristalle

Schmp.: 113°C Sublp.: 85°C/HV

^1H -NMR-Spektren (90 MHz):

Lösungsmittel	chem.Verschiebung in Hz, iTMS	Flächenverhältnis
THF	104,2; 107,6	2 : 3
Benzol	104,0; 108,6	2 : 3
CCl_4	102,0; 104,7; 577,4	18 : 27 : 1

^{13}C -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 23,63 ; 24,51 ; 29,25 ; 31,27

Zuordnung : C-2 ; C-3 ; C-4 ; C-1

^{29}Si -NMR-Spektrum (chem.Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem.Verschiebung: 8,43 ; 15,97

Zuordnung : Si^tBu_3 ; $\text{Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$

Analysen:	% C	% H	% N
ber.	61,25	11,82	3,57
gef.	62,02	12,05	3,18

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3300 vw (νNH)

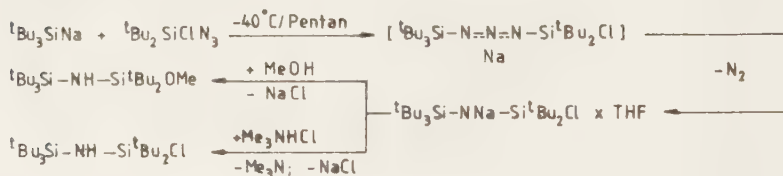
Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel.Intensität	Ion	Cl-Muster
334	100	$(\text{M}-^t\text{Bu})^*$	1 Cl
292	36	$(\text{M}-^t\text{Bu}-\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)^+$	1 Cl
250	38	$(\text{M}-^t\text{Bu}-2 \times \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)^+$	1 Cl
220	15	$(\text{M}-3 \times ^t\text{Bu})^+$	1 Cl
208	46	$(\text{M}-^t\text{Bu}-3 \times \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)^+$	1 Cl
194	10	$(\text{Me}_2\text{HSiNHHSiCl}^t\text{Bu})^+$	1 Cl
190	6	$(\text{HNSiCl}^t\text{Bu}_2)^+$	1 Cl
178	11	$(\text{MeSiNHHSiCl}^t\text{Bu})^+$	1 Cl
166	94	$(\text{Me}_2\text{SiNHHSiMe}_2\text{Cl})^+$	1 Cl
152	25	$(\text{Me}_2\text{HSiNHHSiClMe})^+$	1 Cl
150	21	$(\text{HNSiClMe}^t\text{Bu})^+$	1 Cl
136	10	$(\text{MeSiNHHSiMeCl})^+$	1 Cl
130	10	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$	
100	8	$(\text{MeSiNSiMe})^+$	
99	6	$(\text{Me}_3\text{CSiCH}_2)^+$	
73	21	$(\text{SiMe}_3)^+$	
57	65	$(\text{CMe}_3)^+$	

Metastabile peaks:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
255,6	255,3	334-42 $\longrightarrow$ 292	CH ₃ CH=CH ₂
214,0	214,0	292-42 $\longrightarrow$ 250	CH ₃ CH=CH ₂
172,7	173,0	250-42 $\longrightarrow$ 208	CH ₃ CH=CH ₂
132,5	132,5	208-42 $\longrightarrow$ 166	CH ₃ CH=CH ₂

Ergebnis:



Das Tri-tert-butylsilylnatrium setzt sich bei -40°C mit $\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$, quantitativ zu $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ um. $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NNa-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ reagiert quantitativ mit Methanol zu $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{OMe}$ und mit Me_3NHCl zu $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$.

Versuch 77: Umsetzung von Tri-tert-butylsilyl-chlor-di-tert-butyl-silyl-amin mit RLi

a) Umsetzung mit LiBu sowie Li^tBu

$\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ setzt sich bei RT in Hexan mit n-BuLi bzw. $\text{}^t\text{BuLi}$ nicht um.

b) Umsetzung mit MeLi

Zu 1,4 g (3,6 mmol) $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ in 15 ml THF bei -78°C werden 3,6 mmol MeLi in 2 ml THF getropft. Man rührt die Reaktionslösung 6 Stunden bei -40°C und läßt sie dann langsam auf RT kommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF):

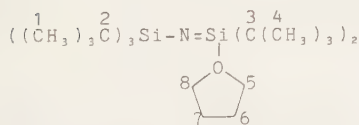
chem. Verschiebung (Flächenverhältnisse)	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
94,8 (4,6)	$\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-N-Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$	62	s. unten
-18,0; 85,0; 92,8 (0,1; 0,6; 0,9)	$\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$	19	s. unten
102,6; 105,8 (0,6; 0,9)	$\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$	19	Vers. 67b

Das ^7Li -NMR-Spektrum der Reaktionslösung (gegen LiCl in $\text{THF} + \text{C}_6\text{D}_6$) zeigt ein Signal bei $\delta = -5,68$. Bei Zugabe einer gleichgroßen Menge LiCl zur Reaktionslösung im NMR-Rohr findet man im ^7Li -NMR-Spektrum nach wie vor ein Signal bei $\delta = -4,86$.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im OV trocknet man den farblosen Rückstand drei Stunden im HV, gibt 30 ml Pentan zu, rührt die Suspension kurz bei RT und läßt sie dann bei -78°C 17 Stunden stehen. Die Pentanlösung wird vom Niederschlag abgefrittet (der Niederschlag enthält 34 mg LiCl , 60% $^t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ und 40% $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$). Aus der Pentanlösung fallen bei RT nochmals 29 mg LiCl aus (das ^7Li -NMR-Spektrum in D_2O zeigt ein Signal bei $\delta = -2,64$; authentische Probe von LiCl in D_2O : $\delta = -2,64$). Aus der klaren Pentanlösung gewinnt man durch Auskristallisation bei -78°C 0,7 mmol sauberes $^t\text{Bu}_3\text{Si-N-Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$.

Charakterisierung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$: Bei der Umsetzung von $^t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ mit Me_3NHCl entsteht quantitativ eine Verbindung mit Signalen (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, THF) bei 19,8 Hz; 94,9 Hz; 104,8 Hz im Verhältnis 1 : 6 : 9. Diese Signale sind laut Massenspektrum der Verbindung $^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ zuzuordnen.

Charakterisierung von N-Tri-tert-butylsilyl-di-tert-butyl-sila-
ketimin-THF-at:



$M_r: 427,85$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{NOSi}_2$)
Farblose Kristalle, extrem luft-empfindlich

^1H -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS):

C_6D_6 : 118,9 ; 130,2 ; 295,7
Zuordnung : Si^tBu_3 ; Si^tBu_2 ; $\text{O}-(\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2)_2$

^{13}C -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung in ppm, C_6D_6):

chem. Verschiebung: 24,53 ; 24,91 ; 27,0 ; 30,44 ; 31,9 ; 69,73
Zuordnung : C-2 ; C-6/7 ; C-3 ; C-4 ; C-1 ; C-5/8

Massenspektrum (70 eV):

m/e	rel. Intensität	Ion
298	100	$(M - {}^t\text{Bu})^+$
256	8	$(M - {}^t\text{Bu} - \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3)^+$
214	19	$(M - {}^t\text{Bu} - 2 \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3)^+$
172	25	$(M - {}^t\text{Bu} - 3 \times \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3)^+$
158	10	$(\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu})^+$
146	15	$(\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2)^+$
132	31	$(\text{Me}_2\text{SiNHSiMe}_2\text{H})^+$
130	73	$(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_2)^+$
100	71	$(\text{MeSiNSiMe})^+$ und $(\text{SiMe}^t\text{Bu})^+$

Metastabiler peak:

m*gef.	m*ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
154,0	153,7	298-84 $\longrightarrow$ 214	2 x $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$

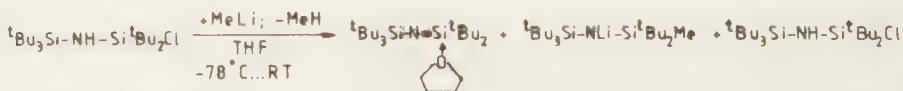
Massenspektrum (70 eV) ab Masse < 72 (57 nicht berücksichtigt):

m/e	rel. Intensität	(zu THF gehörende Intensität ³⁴⁾)
72	45	(29)
71	41	(27)
43	53	(22)
42	100	(100)
41	93	(52)

Massenspektrum (15 eV):

m/e	:	298 ; 214 ; 130 ; 72 ; 71 ; 41
rel. Intensität:	:	100 ; 5 ; 6 ; 22 ; 13 ; 16

Ergebnis:



Die Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{Cl}$ mit MeLi in THF verläuft schon bei -40°C und führt zu ${}^t\text{Bu}_3\text{Si-N=Si}^t\text{Bu}_2 \times \text{THF}$ in 62%iger Ausbeute. Läßt man die Reaktionslösung nicht bei -40°C 6 Stunden stehen, sondern läßt sie von -78°C langsam auf RT kommen, so erhält man das Silaketimin-THFat nur in 52%iger Ausbeute.

Versuch 77 c: Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF mit MeOH und MeLi

+ MeOH

Zu ca. 0,1 mmol $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF in 0,5 ml C_6D_6 in einem NMR-Rohr gibt man ca. 0,2 mmol MeOH. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung von $t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{OMe}$ (Charakterisierung s. Versuch 76 a).

+ MeLi

Zu ca. 0,1 mmol MeLi in einem NMR-Rohr gibt man 0,1 mmol $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF in 0,5 ml C_6D_6 . Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung von $t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$ (Charakterisierung s. Versuch 77).

Ergebnis:



$t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF reagiert quantitativ mit MeOH bzw. MeLi zu $t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{OMe}$ bzw. $t\text{Bu}_3\text{Si-NLi-Si}^t\text{Bu}_2\text{Me}$.

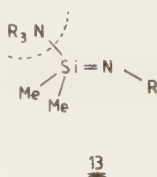
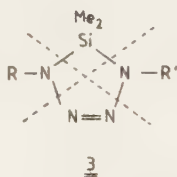
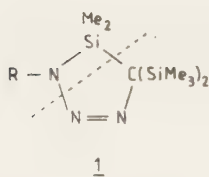
Versuch 77 d: Azeotropes Abschleppen von THF aus $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF mit Benzol

Man kondensiert im ÖV das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung aus 0,5 mmol $t\text{Bu}_3\text{Si-N}=\text{Si}^t\text{Bu}_2$ x THF (s. Vers. 77 b) und 5 ml Benzol in einen auf -78°C gekühlten Kolben B, der 10 mmol reines LiBu als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf -78°C und Erwärmen von B auf RT wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 15 mal. Das ^1H -NMR-Spektrum (chem. Verschiebung (90 MHz) in Hz, iTMS, Benzol) des im Kolben A enthaltenen, in Benzol gelösten Rückstandes liefert folgendes Bild: Ein ca. 30 Hz breites Signal mit aufgesetzten scharfen Signalen bei 117,5 Hz; 113,6 Hz; 108,9 Hz; 107 Hz und 104 Hz. Bei Zugabe von Methanol verschwindet das Signal bei 117,5 Hz und es entsteht ein Signal bei 113,6 Hz, das der Verbindung $t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2\text{OMe}$ zuzuordnen ist.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse

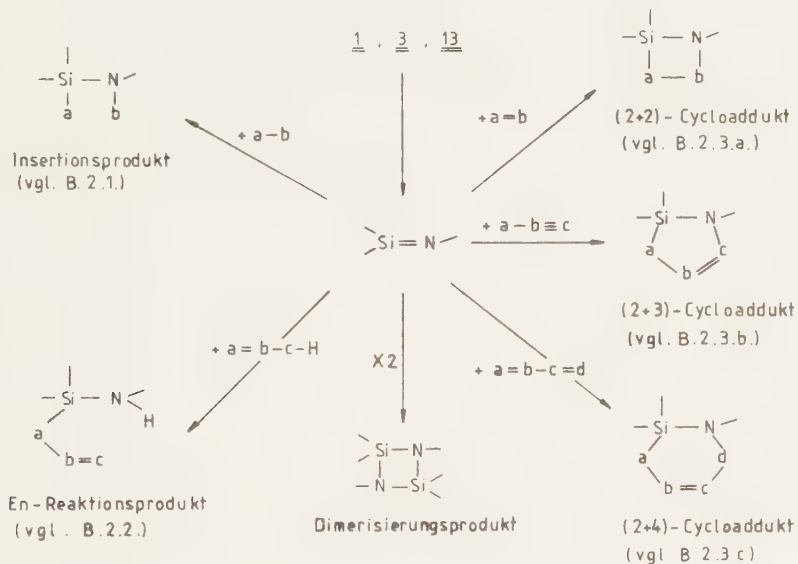
1. Die Darstellung von Silaketimin

ist ausgehend von Silatriazolin 1, Silatetrazolin 3 und Silaketimin-Aminaten 13 unter milden Bedingungen möglich.



- Die Erzeugung von Silaketimin aus Silatriazolin 1 erfolgt bereits bei -10 bis -70°C , also bei relativ tiefen Temperaturen. Dies stellt einen Vorteil dar, wenn Reaktanden mit Silaketimin zu vergleichsweise instabilen Produkten umgesetzt werden sollen. Verhalten sich die Reaktanden wie etwa sperrige Azide vergleichsweise träge gegen Silaketimin, so entstehen - was von Nachteil ist - keine Fängerprodukte, sondern Dimere des Silaketimins.
- Die Erzeugung von Silaketimin aus Silatetrazolin 3 erfolgt ab ca. 90°C , also bei um 100 bis 160°C höheren Temperaturen als im Falle der Silatriazoline. Die Silaketiminquellen 3 liefern damit ein viel breiteres Spektrum von Fängerprodukten der Silaketimine als die Silatriazolinquellen 1; sie eignen sich gut für Reaktivitätsstudien.
- Die Erzeugung von Silaketimin aus Silaketimin-Aminaten 13 erfolgt ebenfalls erst bei höheren Temperaturen (ab 100°C). Die Quellen 13 sind besonders leicht zu handhaben. Ein Nachteil der Quellen ist, daß viele Reaktanden (z.B. Alkohole, Amine, Aceton, Silylazide) direkt mit ihnen reagieren (keine intermediäre Bildung von Silaketimin).

2. Reaktivitätsstudien an Silaketiminen ergaben, daß diese wie Silaethene zu reagieren vermögen und Insertionsprodukte, En-Reaktionsprodukte sowie Cycloadditionsprodukte liefern:



In Abwesenheit von Reaktanden dimerisieren die erzeugten Silaketimine.

3. Versuche im Zusammenhang mit der Darstellung eines stabilen Silaketimins ergaben eine Zunahme der Metastabilität von Silaketiminen hinsichtlich ihrer Dimerisierung mit zunehmender Sperrigkeit der Substituenten am ungesättigten System. Das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$, ist unter Normalbedingungen offenbar noch nicht isolierbar. Vom Silaketimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}$, konnte ein stabiles Tetrahydrofuranat isoliert werden. Experimentelle Befunde sprechen dafür, daß dem von THF befreiten Silaketimin eine gewisse Metastabilität zukommt.

Literaturverzeichnis

- 1) G.Preiner, Dissertation, München 1979
- 2) N.Wiberg und G.Preiner, Ang.Chem. 90, 393 (1978)
- 3) W.T.Reichle, Inorg.Chem. 3, 402 (1964)
- 4) D.W.Klein und J.W.Connolly, J.Organom.Chem. 33, 311 (1971)
- 5) D.R.Parker und L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 98, 618 (1976)
- 6) D.R.Parker und L.H.Sommer, J.Organom.Chem. 110, C 1-C 4 (1976)
- 7) R.N. Perutz, J.C.S.Chem.Somm. 762 (1978)
- 8) M.Ellseikh, N.P.Pearson und L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 101, 2491 (1979)
- 9) M.Ellseikh und L.H.Sommer, J.Organom.Chem. 186, 301 (1980)
- 10) N.Wiberg, G.Preiner und O.Schieda, Chem.Ber. 114, 2087 (1981)
- 11) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda und G.Fischer, Chem.Ber. 114, 3505 (1981)
- 12) N.Wiberg, G.Preiner und O.Schieda, Chem.Ber. 114, 3518 (1981)
- 13) N.Wiberg und G.Wagner, Ang.Chem. 95, 1027 (1983)
- 14) R.West und M.J.Fink, Science 214, 1343 (1981)
- 15) U.Klingebiel und A.Meller, Chem.Ber. 109, 2430 (1976)
- 16) U.Klingebiel und A.Meller, Ang.Chem. 88, 647 (1976)
- 17) U.Klingebiel und A.Meller, Ang.Chem. 88, 307 (1976)
- 18) U.Klingebiel und A.Meller, Z.anorg.allg.Chem. 428, 27 (1977)
- 19) U.Klingebiel, Chem.Ber. 111, 2735 (1978)
- 20) U.Klingebiel, D.Bentmann und A.Meller, J.Organom.Chem. 144, 381 (1978)
- 21) U.Klingebiel, Z.Naturforsch. 33b, 521 (1978)
- 22) U.Klingebiel, Z.Naturforsch. 33b, 950 (1978)
- 23) W.Clegg, U.Klingebiel, C.Krampe und G.M.Sheldrick, Z.Naturforsch. 35b, 275 (1980)
- 24) L.Skoda, U.Klingebiel und A.Meller, Chem.Ber. 113, 2342 (1980)

- 25) W.Clegg, U.Klingebiel, G.M.Sheldrick und N.Vater, Z.anorg.allg. Chem. 482, 88 (1981)
- 26) C.M.Colino, R.D.Bush und L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 96, 614 (1974)
- 27) J.Bourgois, M.Bourgois und F.Textier, Bull.Soc.Chim. 1978, II-485
- 28) R.Huisgen, L.Möbius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies und J.M.Vernon, Chem.Ber. 98, 3992 (1965)
- 29) G.Wagner, Dissertation, München 1985
- 30) G.Ziegler, Dissertation, München 1977
- 31) N.Wiberg und G.Ziegler, Chem.Ber. 111, 2123 (1978)
- 32) N.Wiberg, Adv.of Metallorg.Chem. 24 (1985)
- 33) H.Köpf, Dissertation in Vorbereitung
- 34) A.Cornu und R.Massot, Complation of Mass Spectral Data (1975), Vol.1
- 35) H.M.R.Hoffmann, Ang.Chem. 81, 557 (1969)
- 36) K.Schurz, Dissertation in Vorbereitung
- 37) H.J.Pracht, Dissertation, München 1971
- 38) A.G.Brook, R.K.M.R.Kallury und Y.C.Poon, Organometallics 1, 987 (1982)
- 39) P.Jutzi, Chem.in unserer Zeit 15, 149 (1981)
- 40) N.Wiberg und W.-C.Joo, J.Organom.Chem. 22, 333, 341, 349 (1970)
- 41) M.F.Shostakovski und Kh.I.Kondratév, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otdel.Khim.Nauk, 811 (1956)
- 42) D.Seyferth, L.J.L.Lefferts jr. und E.M.Hamson, J.Organom.Chem. 24, 647 (1970)
- 43) O.Schieda, Dissertation, München 1983
- 44) U.Wannagat und H.Niederprüm, Z.anorg.allg.Chem. 308, 336 (1961)
- 45) N.Wiberg, F.Raschig und R.Sustman, Ang.Chem. 74, 388 (1962)
- 46) J.S.Thayer und R.West, Inorg.Chem. 3, 406 (1964)
- 47) T.J.Barton und C.R.Tully, J.Org.Chem. 43, 3649 (1978)
- 48) D.R.Parker und L.H.Sommer, J.Am.Chem.Soc. 98, 618 (1976)

- 49) M.Weidenbruch, H.Pesel, W.Peter und R.Steichen, J.Organom.Chem. 9, 141 (1977)
- 50) M.P.Doyle und C.T.West, J.Am.Chem.Soc. 97, 3777 (1975)
- 51) M.Weidenbruch und H.Pesel, Z.Naturforsch. 33b, 1465 (1978)
- 52) P.M.Nowakowski und L.H.Sommer, J.Organom.Chem. 178, 95 (1979)
- 53) D.Seyferth und T.J.Flood, J.Organom.Chem. 29, C 25 (1971)
- 54) L.Chan und E.G.Rochow, J.Organom.Chem. 9, 231 (1966)
- 55) W.Fink, Ang.Chem. 78, 803 (1966)
- 56) E.Ettenhuber und K.Rühlmann, Chem.Ber. 101, 743 (1968)
- 57) L.W.Breed und R.L.Elliot, J.Organom.Chem. 11, 447 (1968)
- 58) D.Seyferth und J.L.Lefferts, J.Organom.Chem. 116, 257 (1976)
- 59) E.Kühnel, Dissertation in Vorbereitung

Lebenslauf

Petros Karampatses

geb. 2. Januar 1956 in Inousse/Chios, Griechenland

Eltern: Diamantis Karampatses, Koch
 Maria Karampatses, geb. Vagia
Ehefrau: Irene Karampatses, geb. Baumgartner

1961 - 1967	Volksschule in Inousse
1967 - 1973	Arrenon-Gymnasium in Chios, Abschluß Abitur
1973 - 1974	Goethe-Institut München
1974 - 1975	Studienkolleg München
ab 1975	Studium der Chemie an der Universität München
November 1978	Diplom-Vorprüfung
November 1980	Diplom-Hauptprüfung
Januar bis	Diplomarbeit am Institut für Anorganische
November 1981	Chemie der Universität München bei Herrn Prof. Dr. N. Wiberg
Dezember 1981	Doktorarbeit am selben Institut unter
bis März 1985	Anleitung von Herrn Prof.Dr.N. Wiberg

